

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-111854

(43)Date of publication of application : 13.05.1991

(51)Int.CI.

G03G 5/08

G03G 5/147

(21)Application number : 01-249021

(22)Date of filing : 27.09.1989

(71)Applicant : CANON INC

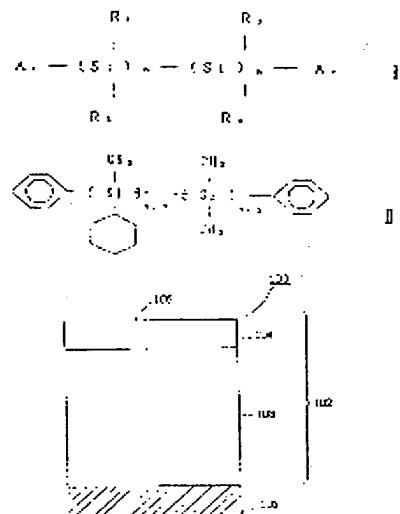
(72)Inventor : AOIKE TATSUYUKI  
MATSUDA KOICHI  
SAITO KEISHI  
NIWA MITSUYUKI  
SANO MASAFUMI  
TANAKA HISAMI

## (54) LIGHT RECEIVING MEMBER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY HAVING SURFACE LAYER INCORPORATING PLOYSILANE COMPOUND

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To constantly improve the quality of copied images and to enhance the durability of a cleaning blade by providing a photoconductive layer consisting of prescribed non-single crystalline material and a surface layer contg. a specific polysilane compd. on a light receiving layer.

**CONSTITUTION:** The photoreceptive member is provided with the light receiving layer 102 on a supporting body 101. The layer 102 is provided with the photoconductive layer 103 constituted of the non-single crystalline material composed of Si as its base material and contg. H and/or halogen and the surface layer 104 contg. the polysilane compd. (a) having one or more of alkyl, cycloalkyl, aryl, and aralkyl at the terminal group. The compd. expressed by formula I is preferably used for the component (a). In the formula, R<sub>1</sub> denotes 1 to 2C alkyl; R<sub>2</sub> denotes 3 to 8C alkyl, aryl, etc.; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> denote 1 to 4C alkyl; n, m denote molar ratio; the compd. expressed by formula II, etc., are used as the component of the formula.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998.2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-111854

⑬ Int. Cl. 5

G 03 G 5/08  
5/147

識別記号

3 0 9  
5 0 2

序内整理番号

7144-2H  
6956-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全33頁)

⑮ 発明の名称 ポリシラン化合物を含有する表面層を有する電子写真用光受容部材

⑯ 特 願 平1-249021

⑰ 出 願 平1(1989)9月27日

⑱ 発明者 青 池 達 行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発明者 松 田 高 一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 発明者 斎 藤 恵 志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉑ 発明者 丹 羽 光 行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉒ 発明者 佐 野 政 史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉓ 発明者 田 中 久 巳 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
㉔ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉕ 代理人 弁理士 萩上 豊規

明細書

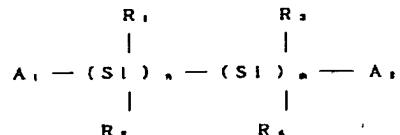
1. 発明の名称

ポリシラン化合物を含有する表面層を有する電子写真用光受容部材

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体と該支持体上に、少なくとも光導電性を有する多層構造の光受容層を有する光受容部材であって、前記光受容層が前記支持体側より、シリコン原子を母体とし、水素原子及びハロゲン原子の中の少なくともいずれか一方を含有する非単結晶質材料で構成される光導電層と、末端基に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基内の少なくとも一つを有したポリシラン化合物を含有する表面層とを有することを特徴とする電子写真用光受容部材。

(2) 前記表面層が、下記の一般式(I)で表されるポリシラン化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の電子写真用光受容部材。



(但し、式中、R<sub>1</sub>は炭素数1又は2のアルキル基、R<sub>2</sub>は炭素数3乃至8のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数1乃至4のアルキル基をそれぞれ示す。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は、それぞれ炭素数4乃至12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、両者は同じであっても或いは異なってもよい。nとmは、ポリマー中の総モノマーに対するそれぞれのモノマー数の割合を示すモル比であり、n+m=1となり、0 < n ≤ 1、0 ≤ m < 1である。)

(3) 前記表面層が更にアクセプター単位形成物質及び/又はドナー単位形成物質を含有することを特徴とする請求項1乃至2に記載の電子写真用光受容部材。

(4) 前記光受容層が、支持体側に、末端基に、ア

ルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキル基の内の少なくとも一つを含有したポリシラン化合物からなる下部層を更に有することを特徴とする請求項1乃至3に記載の電子写真用光受容部材。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (発明の属する技術分野)

本発明は光(ここでは広義の光であって、紫外線、可視光線、赤外線、X線、γ線などを意味する。)のような電磁波に対して感受性のある電子写真用光受容部材に関する。

#### (従来技術の説明)

像形成分野において、電子写真用光受容部材における光受容層を構成する光導電材料について、高感度で、S/N比(光電流( $I_p$ )／暗電流( $I_d$ ))が高いこと、照射する電磁波のスペクトル特性に適合した吸収スペクトル特性を有すること、光応答性が早く、所望の暗抵抗値を有すること等が要求される他、使用時において人体に対して無公害であることが要求される。

ろが存在する。

たとえば、近年、電子写真装置の普及に伴って、複写速度の高速化、複写画質の安定化、複写画像の高品質化が求められている。

このために、電子写真装置の画像特性の向上を目的として、電子写真装置内の光学露光装置、現像装置、転写装置、定着装置等の改良がなされた結果、電子写真用光受容部材においても従来以上の画像特性の向上が求められるようになった。特に電子写真装置の画像の解像力が向上した結果、従来はあまり問題視されていなかった高水準な領域での画像品質が、注目されるようになってきた。例えば、環境が変動した時に、原稿を再現するために必要な解像度が低下する、所謂環境安定性や、俗に「ガサツキ」と呼ばれる、画像濃度の極く微細な領域における均一性や、更には多量の複写を行った後に、クリーニングブレードが消耗して発生するクリーニング不良によって画像が損なわれてしまう、クリーニングブレードの耐久性に与える電子写真用光受容部材の影響等が挙げられる。

以上のような諸要件を満たすため、光導電材料にアモルファスシリコン(以後 $\alpha$ -Siと表記す)が使用され、電子写真用光受容部材としても応用されて來ている。

第2図は、そうした従来の電子写真用光受容部材の構成を模式的に説明するための断面図であって、201は支持体、202は $\alpha$ -Siからなる光受容層をそれぞれ示す。こうした電子写真用光受容部材は、一般的には、支持体201を50℃～350℃に加熱し、該支持体上に蒸着、熱CVD法、プラズマCVD法、スピッタリング等の成膜法により $\alpha$ -Siからなる光受容層202が作製される。

しかしながら、この $\alpha$ -Siで構成される光受容層を有する電子写真用光受容部材については、暗抵抗値、光感度、光応答性などの電気的、光学的、光導電的特性および使用環境特性の点、さらには経時的安定性および耐久性の点において、各々個々には特性の向上が計られて來っているが、総合的な特性向上を計る上でさらに改良すべきところ

このように、高品質の複写画像を得るために、U.S.P.4,618,551号明細書及びU.S.P.4,772,525号明細書に、ポリシラン正孔移送化合物を使用する電子写真用光受容部材が提案されており、光導電層の例として、水素化アモルファスシリコンが挙げられ、表面層としてポリシラン正孔移送化合物を用いる形態が示されている。

しかし、該明細書においては、光導電層に水素化アモルファスシリコンを用いた場合の、詳細な特性は開示されていない。

そこで、本発明者らは、該明細書に記載された方法に従って、表面層にポリシラン化合物、光導電層に水素化アモルファスシリコンを用いた電子写真用光受容部材を作製し、鋭意検討をした結果、該明細書に記載されたポリシラン化合物を用いた電子写真用光受容部材では、従来からの問題点を解決し、十分に満足される高品質な複写画像を得るには不十分であることが判明した。

つまり、ジクロロシランモノマーからN<sub>a</sub>触媒を用いて、ハロゲン脱離を行うことにより、ポリ

### 特開平3-111854 (3)

シランを合成するために、末端基にハロゲン残基が残ってしまう。このハロゲン残基のために、詳細は不明であるが、おそらくは、表面層中の電荷（フォトキャリア）の移動性や、表面層と光導電層との間の電荷（フォトキャリア）の注入性が阻害されたり、更には、環境変化による相対湿度の変化で、表面層のポリシランへの水分の吸着量が変化して、表面層の特性、たとえば、表面抵抗、体積抵抗、電荷（フォトキャリア）の移動性、表面層と光導電層との間の電荷（フォトキャリア）の注入性などが大きく変化するためと推測され、一層の改良を図ることが必要とされる。

#### 【発明の目的】

本発明の目的は、従来のポリシラン化合物を使用した電子写真用光受容部材の上述の問題点を排除し、高品質な複写画像を定的に与えるポリシラン化合物を使用した電子写真用光受容部材を提供することにある。

本発明の他の目的は、環境変化に影響されることなく、耐久性に富み、常に安定して高画質の複

写画像を与える、ポリシラン化合物を使用した電子写真用光受容部材を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、光導電性を有する多層構造の光受容層を有し、該光受容層が、後述する重量平均分子量が、6000乃至20000でポリシランの置換基及び末端基の全てが特定の有機基で置換されている従来未知のポリシラン化合物を含有する表面層を有する電子写真用光受容部材を提供することにある。

#### 【発明の構成、効果】

本発明は、上述の各種問題点を克服して上述の各種要求を充たし、且つ前記目的を達成するものであって、本発明により提供される電子写真用光受容部材は、概要、下記のとおりのものである。

即ち、支持体と該支持体上に、少なくとも光導電性を有する多層構造の光受容層を有する光受容部材において、前記光受容層が前記支持体側よりシリコン原子を母体とし、水素原子およびハロゲン原子の中の少なくともいずれか一方を含有する非単結晶質材料で構成される光導電層と、末端基

に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の内の少なくとも一つを有したポリシラン化合物からなる表面層とからなることを特徴とする。

なお、前記非単結晶質材料は、非晶質材料（いわゆる微結晶質材料を含む）及び多結晶質材料を包有して意味する（以下、“Non-Si(H, X)”と略称する。）。

上述した層構成をとる本発明の電子写真用として至適な光受容部材は、前述の諸問題を解決すると共に前述の諸要求を充たし、極めて優れた、電気的特性、光学的特性、光導電特性、画像特性、耐久性、安定性および使用環境特性を示すものである。

また、本発明の光受容部材は、殊に、表面層において、末端基に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の内の少なくとも一つを有したポリシラン化合物を用いることにより、詳細は不明であるが、おそらくは、表面層中の電荷（フォトキャリア）の移動性や、表面層

と光導電層との間の電荷（フォトキャリア）の注入性が改善され、更には、環境変化によって相対湿度が変化しても、表面層のポリシランへの水分の吸着量の変化が少なく、表面層の特性、例えば、表面抵抗、体積抵抗、電荷（フォトキャリア）の移動性、表面層と光導電層との間の電荷（フォトキャリア）の注入性などが安定するため、環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性が優れ、高品質な複写画像を得ることが出来ると考えられる。

以下、図面に従って本発明の電子写真用光受容部材について具体例を挙げて詳細に説明する。

第1図は、本発明の電子写真用光受容部材の好適な層構成を説明するために模式的に示した構成図である。

第1図に示す電子写真用光受容部材100は、電子写真用光受容部材用としての支持体101の上に、Non-Si(H, X)で構成される光導電層103と、ポリシランからなる表面層104から成る層構成を有する。なお表面層104は自由表

## 特開平3-111854 (4)

図105を有する。

以下、本発明の電子写真用光受容部材を構成する各部材について説明する。

### 支持体

本発明において使用される支持体101としては、導電性でも電気絶縁性であっても良い。導電性支持体としては、例えば、NiCr、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb等の金属またはこれ等の金属が挙げられる。

電気絶縁性支持体としては、ポリエスチル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック、紙等が挙げられる。これ等の電気絶縁性支持体は、好適には少なくともその一方の表面を導電処理し、該導電処理された表面側に光受容層を設けるのが望ましい。

例えば、ガラスであればその表面に、NiCr、

う場合には、可視画像において現れる、いわゆる干渉模様による画像不良を解消するために、アルミニウム系支持体表面に凹凸を設けてもよい。

支持体表面に設けられる凹凸は、特開昭60-168156号公報、特開昭60-178457号公報、特開昭60-225854号公報等に記載された公知の方法により作製される。

また、レーザー光などの可干渉光を用いた場合の干渉模様による画像不良を解消する別の方法として、支持体表面に複数の球状痕跡窪みによる凹凸形状を設けてもよい。即ち、支持体の表面が電子写真用光受容部材に要求される解像力よりも微小な凹凸を有し、しかも該凹凸は、複数の球状痕跡窪みによるものである。

支持体表面に設けられるこうした複数の球状痕跡窪みによる凹凸は、特開昭61-231561号公報に記載された公知の方法により作製できる。

### 光導電層

本発明の光受容部材における光導電層は、基本的にはNon-Si(H, X)で構成され、所望の光

A<sub>1</sub>、Cr、Mo、Au、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb、InO<sub>2</sub>、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sn)等から成る薄膜を設けることによって導電性を付与し、あるいはポリエスチルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、NiCr、Al、Ag、Pb、Zn、Ni、Au、Cr、Mo、Ir、Nb、Ta、V、Ti、Pt等の金属の薄膜を真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等でその表面に設け、または前記金属でその表面をラミネート処理して、その表面に導電性を付与する。支持の形状は、平滑表面あるいは凸凹表面の円筒状あるいは板状無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの電子写真用光受容部材を形成し得るように適宜決定するが、電子写真用光受容部材としての可焼性が要求される場合には、支持体としての機能が充分発揮される範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体の製造上及び取扱い上、機械的強度の点から、通常は10μm以上とされる。

レーザー光などの可干渉光を用いて像記録を行

導電性を有するものである。本発明の光受容部材における光導電層については、伝導性を制御する原子(M)、炭素原子(C)、窒素原子(N)、酸素原子(O)、ゲルマニウム原子(Ge)、スズ原子(Sn)のうち少なくとも一種を含有する層領域を設けてもよい。特に光導電層の支持体側近傍の層領域においては、伝導性を制御する原子(M)を含有するのが好ましい。

光導電層の層領域に伝導性を制御する原子(M)、炭素原子(C)、窒素原子(N)、酸素原子(O)、ゲルマニウム原子(Ge)、スズ原子(Sn)の少なくとも一種を含有させる場合には、前記伝導性を制御する原子(M)、炭素原子(C)、窒素原子(N)、酸素原子(O)、ゲルマニウム原子(Ge)、スズ原子(Sn)は該層領域中に万遍無く均一に分布されてもよいし、あるいは該層領域中に万遍なく含有されてはいるが、層厚方向に対し不均一に分布する状態で含有している部分があつてもよい。しかしながら、いずれの場合にも支持体の表面と平行な面内方向においては、均一な分布で万

過無く含有されていることが、面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。

また、本発明における光導電層には、アルカリ金属原子、アルカリ土金属原子、遷移金属原子の中の少なくとも1原子を含有する層領域を設けてもよく、これらの原子は、該層領域中に万偏無く均一に分布されてもよいし、あるいは該層領域中に万遍なく含有されてはいるが、層厚方向に対し不均一に分布する状態で含有している部分があつてもよい。

しかしながら、いずれの場合にも支持体の表面と平行な面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが、面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。

また、炭素原子(C)および/または窒素原子(N)および/または酸素原子(O)(以後「原子(CNO)」と略記する)を含有する層領域(以後「層領域(CNO)」と略記する)と、ゲルマニウム原子(Ge)および/またはスズ原子(Sn)(以後「原子(GS)」と略記する)を含有する

層領域(以後「層領域(GS)」と略記する)と、伝導性を制御する原子(M)(以後「原子(M)」と略記する)を含有する層領域(以後「層領域(M)」と略記する)と、アルカリ金属原子、アルカリ土金属原子、遷移金属原子の中の少なくとも一種(以後「原子(AT)」と略記する)を含有する層領域(以後「層領域(AT)」と略記する)は、実質的に同一な層領域であってもよいし、少なくとも各々の層領域の一部を共有していてもよいし、各々の層領域を実質的に共有していないとも良い。

前記の伝導性を制御する原子(M)としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、本発明においては、p型伝導特性を与える周期律表第Ⅲ族に属する原子(以後「第Ⅲ族原子」と略記する)またはn型伝導特性を与える窒素原子(N)を除く周期律表第Ⅴ族に属する原子(以後「第Ⅴ族原子」と略記する)および酸素原子(O)を除く周期律表第Ⅵ族に属する原子(以後「第Ⅵ族原子」と略記する)を用いる。第

Ⅲ族原子としては、具体的には、B(硼素)、Al(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、In(インジウム)、Tl(タリウム)等があり、特にB、Al、Gaが好適である。第Ⅴ族原子としては、具体的には、P(磷)、As(砒素)、Sb(アンチモン)、Bi(ビスマス)等があり、特にP、Asが好適である。第Ⅵ族原子としては、具体的には、S(硫黄)、Se(セレン)、Te(テルル)、Po(ポロニウム)等があり、特にS、Seが好適である。本発明においては、層領域(M)に伝導性を制御する原子(M)として第Ⅲ族原子または第Ⅴ族原子または第Ⅵ族原子を含有させることによって、主として伝導型および/または伝導率を制御する効果および/または層領域(M)と上部層の層領域(M)以外の層領域との間の電荷注入性を向上させる効果を得ることができる。層領域(M)に含有される伝導性を制御する原子(M)の含有量としては好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ 原子ppmとされるのが望ましい。特に層領域(M)において後述する炭素原子(C)および/または窒素原子(N)および/または酸素原子(O)の含有量が $1 \times 10^{-3}$ 原子ppm以下の場合は、層領域(M)に含有される伝導性を制御する原子(M)の含有量としては好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ 原子ppmとされるのが望ましく、炭素原子(C)および/または窒素原子(N)および/または酸素原子(O)の含有量が $1 \times 10^{-3}$ 原子ppmを越える場合は、伝導性を制御する原子(M)の含有量としては好ましくは $1 \times 10^{-1}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ 原子ppmとされるのが望ましい。

本発明においては、層領域(CNO)に炭素原子(C)および/または窒素原子(N)および/または酸素原子(O)を含有させることによって、主として高暗抵抗化および/または高硬度化および/または分光感度の制御および/または層領域(CNO)と層領域(CNO)以外の層領域との間の密着性を向上させる効果を得ることができる。層領域(CNO)に含有される炭素原子(C)およ

## 特開平3-111854 (6)

び／または窒素原子(N)および／または酸素原子(O)の含有量としては好ましくは $1 \sim 9 \times 10^3$  原子ppm、より好ましくは $1 \times 10^1 \sim 5 \times 10^3$  原子ppm、最適には $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましい。特に高暗抵抗化および／または高硬度化を計る場合には好ましくは $1 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましく、分光感度の制御を計る場合には好ましくは $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましい。

本発明においては、層領域(GS)にゲルマニウム原子(Ge)および／またはスズ原子(Sn)を含有させることによって、主として分光感度の制御、特に電子写真装置の西像露光源に半導体レーザー等の長波長光を用いる場合の長波長光感度を向上させる効果および／または干渉現象の現出を防止する効果、および／または層領域(GS)と層領域(GS)以外の層領域との間の密着性を向上させる効果を得ることができる。層領域(GS)に含有されるゲルマニウム原子(Ge)

ppm 以下の場合には水素原子(H)、あるいは水素原子(H)とハロゲン原子(X)の和の含有量は、 $1 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましい。さらに、光導電層がpoly-Si(H, X)で構成される場合には、光導電層中に含有される水素原子(H)、あるいは水素原子(H)とハロゲン原子(X)の和の含有量は、好適には $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましく、a-Si(H, X)で構成される場合には、好適には $1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましい。

本発明においては、層領域(AT)に原子(AT)を含有させることによって、主として光導電層中の欠陥を減少させ、安定性を向上させる効果を得ることができる。本発明において、層領域(AT)に含有される原子(AT)として、ナトリウム原子(Na)、マグネシウム原子(Mg)、イットリウム原子(Y)、マンガン原子(Mn)、亜鉛原子(Zn)、銅原子(Cu)、クロム原子(Cr)、鉄原子(Fe)、ニッケル原子(Ni)等が挙げられ

および／またはスズ原子(Sn)の含有量としては好ましくは $1 \sim 9.5 \times 10^3$  原子ppm、より好ましくは $1 \times 10^2 \sim 8 \times 10^3$  原子ppm、最適には $5 \times 10^2 \sim 7 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましい。

また、本発明における光導電層に含有されるハロゲン原子(X)としては、フッ素原子(F)、塩素原子(Cl)、臭素原子(Br)、ヨウ素原子(I)が挙げられる。本発明においては、光導電層に水素原子(H)および／またはハロゲン原子(X)はシリコン原子(Si)の未結合手を補償し層品質の向上を図ることができる。光導電層中に含有される水素原子(H)、あるいは水素原子(H)とハロゲン原子(X)の和の含有量は、好適には $1 \times 10^2 \sim 7 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましく、ハロゲン原子(X)の含有量は、好適には $1 \sim 4 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましい。特に光導電層中において前記した炭素原子(C)および／または窒素原子(N)および／または酸素原子(O)の含有量が $3 \times 10^3$  原子

ppm 以下の場合には水素原子(H)、あるいは水素原子(H)とハロゲン原子(X)の和の含有量は、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$  原子ppm、より好ましくは $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$  原子ppm、最適には $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3$  原子ppm とされるのが望ましい。更に、ナトリウム原子(Na)、マグネシウム原子(Mg)、クロム原子(Cr)、鉄原子(Fe)及びニッケル原子(Ni)を、各原子の含有量が $1 \times 10^{-1} \sim 9 \times 10^{-1}$  原子ppm の範囲で含有するのが、より効果的である。

本発明において、Na-Si(H, X)で構成される光導電層は、例えば、真空堆積膜形成法によって、所望特性が得られるように適宜成膜パラメータの数値条件を設定して作製される。前記真空堆積膜形成法としては、具体的には、たとえばグロー放電法(低周波CVD、高周波CVDまたはマイクロ波CVD等の交流放電CVD、あるいは直流放電CVD等)、ECR-CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、材料の原料ガスを分解すること

により生成される活性種 (A) と、該活性種 (A) と化学的相互作用をする成膜用の化学物質より生成される活性種 (B) とを、各々別々に堆積膜を形成するための成膜空間内に導入し、これらを化学反応させることによって材料を形成する方法（以後「H R C V D 法」と略記する）、材料の原料ガスと、該原料ガスに酸化作用をする性質を有するハロゲン系の酸化ガスを各々別々に堆積膜を形成するための成膜空間内に導入し、これらを化学反応させることによって材料を形成する方法（以後「F O C V D 法」と略記する）等の方法が適宜選択使用できる。これらの真空堆積膜形成法は、製造条件、設備投資下の負荷程度、製造規模、作製される電子写真用光受容部材に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望の特性を有する電子写真用光受容部材を製造するに当たっての条件の制御が比較的容易に行い得ることからして、特にグロー放電法、スペッタリング法、イオンプレーティング法、H R C V D 法、F O C V D 法が好適である。そし

て、これらの方法を同一装置内で併用して形成してもよい。

たとえば、グロー放電法によって、Non-Si(H, X) で構成される光導電層を形成するには、基本的にはシリコン原子 (Si) を供給し得る Si 供給用ガスと、水素原子 (H) を供給し得る H 供給用ガスおよび／またはハロゲン原子 (X) を供給し得る X 供給用ガスと、必要に応じて伝導性を制御する原子 (M) を供給し得る M 供給用ガスおよび／または炭素原子 (C) を供給し得る C 供給用ガスおよび／または窒素原子 (N) を供給し得る N 供給用ガスおよび／または酸素原子 (O) を供給し得る O 供給用ガスおよび／またはゲルマニウム原子 (Ge) を供給し得る Ge 供給用ガスおよび／またはスズ原子 (Sn) を供給し得る Sn 供給用ガスおよび／または、アルカリ金属原子、アルカリ土金属原子、遷移金属原子の中の少なくとも 1 原子を供給し得る供給用ガスを内部が液圧にし得る堆積室内に所望のガス圧状態で導入して、該堆積室内にグロー放電を生起させ、あらかじめ

所定の位置に設置されている支持体表面上に Non-Si(H, X) からなる層を形成すればよい。

本発明における光導電層の層厚は、所望の電子写真特性が得られること、および経済的効果等の点から 1~130 μm、好ましくは 3~100 μm、最適には 5~60 μm とするのが望ましい。

本発明の目的を達成しうる特性を有する Non-Si(H, X) からなる光導電層を形成するには、堆積室内的ガス圧、支持体の温度を所望に従って適宜設定する必要がある。

堆積室内的ガス圧は、層設計に従って適宜最適範囲が選択されるが、通常の場合  $1 \times 10^{-3}$  ~  $10$  Torr、好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  ~  $3$  Torr、最適には  $1 \times 10^{-4}$  ~  $1$  Torr とするのが好ましい。

光導電層を Non-Si(H, X) として  $\alpha$ -Si(H, X) を選択して構成する場合には、支持体温度 ( $T_s$ ) は、層設計に従って適宜最適範囲が選択されるが、通常の場合、 $50$  ~  $400$  °C、好適には  $100$  ~  $300$  °C とするのが望ましい。

光導電層を Non-Si(H, X) として poly-Si(H, X) を選択して構成する場合には、その層を形成するについては種々の方法があり、例えば次のような方法が挙げられる。

その一つの方法は、支持体温度を高温、具体的には  $400$  ~  $600$  °C に設定し、該支持体上にプラズマ CVD 法により膜を堆積せしめる方法である。

他の方法は、支持体表面に先ずアモルファス状の膜を形成、すなわち、支持体温度を例えば約  $250$  °C にした支持体上にプラズマ CVD 法により膜を形成し、該アモルファス状の膜をアニーリング処理することにより poly 化する方法である。該アニーリング処理は、支持体を  $400$  ~  $600$  °C に約  $5$  ~  $30$  分間加熱するか、あるいは、レーザー光を約  $5$  ~  $30$  分間照射することにより行われる。

本発明において、Non-Si(H, X) からなる光導電層をグロー放電法によって作製する場合には、堆積室内に供給する放電電力は、層設計に従

## 特開平3-111854 (8)

って適宜最適範囲が選択されるが通常の場合  $5 \times 10^{-8} \sim 10 W/cm^2$ 、好ましくは  $5 \times 10^{-8} \sim 5 W/cm^2$ 、最高には  $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-7} W/cm^2$  とするのが望ましい。

本発明においては、光導電層を作製するための堆積室内的ガス圧、支持体温度、堆積室内に供給する放電電力の望ましい数値範囲として前記した範囲が挙げられるが、これらの層作成ファクターは、通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する光導電層を形成すべく、相互的且つ有機的関連性に基づいて、光導電層作製ファクターの最適値を決めるのが望ましい。

本発明において使用される Si 供給用ガスと成り得る物質としては、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $Si_4H_{10}$  等のガス状態の、またはガス化し得る水素化硅素（シラン類）が有効に使用されるものとして挙げられ、更に層作製作業時の取扱い易さ、Si 供給効率のよさ等の点で  $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$  が好ましいものとして挙げられる。また、これらの Si 供給用ガスを必要に応じて  $H_2$ 、 $He$ 、

るハロゲン原子（X）で置換されたシラン誘導体としては、具体的には例えば  $SiF_4$ 、 $Si_2F_6$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$  等のハロゲン化硅素が好ましいものとして挙げることができる。

このようなハロゲン原子（X）を含む硅素化合物を採用してグロー放電法、HRCD法によって本発明の特徴的な電子写真用光受容部材を形成する場合には、Si 供給用ガスとしての水素化硅素ガスを使用しなくとも、所望の支持体上にハロゲン原子（X）を含む Non-Si(H, X) からなる光導電層を形成することができる。

グロー放電法、HRCD法に従って、ハロゲン原子（X）を含む光導電層を形成する場合には、基本的には、例えば Si 供給用ガスとなるハロゲン化硅素を用いることによって、所望の支持体上に光導電層を形成し得るものであるが、水素原子（H）の導入割合を一層容易になるように図るために、これらのガスにさらに水素ガスまたは水素原子（H）を含む硅素化合物のガスも所定量混合して層形成してもよい。

$Ar$ 、 $Ne$  等のガスにより希釈して使用してもよい。

本発明において使用されるハロゲン供給用ガスとして有効なのは、多くのハロゲン化合物が挙げられ、例えばハロゲンガス、ハロゲン化物、ハロゲン間化合物、ハロゲンで置換されたシラン誘導体等のガス状態のまたはガス化し得るハロゲン化合物が挙げられる。

また、さらには、シリコン原子（S）とハロゲン原子（X）とを構成元素とするガス状態のまたはガス化し得る、ハロゲン原子（X）を含む水素化硅素化合物も有効なものとして本発明においては挙げができる。

本発明において好適に使用し得るハロゲン化合物としては、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲンガス、 $BrF$ 、 $ClF$ 、 $Cl_2F$ 、 $Br_2F$ 、 $Br_2F_2$ 、 $I_2F$ 、 $I_2F_2$ 、 $ICl$ 、 $IBr$  等のハロゲン間化合物を挙げができる。

ハロゲン原子（X）を含む硅素化合物、いわゆ

また、各ガスは単独種のみでなく所定の混合比で複数種混合して使用しても差支えないものである。

本発明においては、ハロゲン原子供給用ガスとして上記されたハロゲン化合物、あるいはハロゲン原子（X）を含む硅素化合物が有効なものとして使用されるものであるが、その他に、 $HF$ 、 $HCl$ 、 $HBr$ 、 $HI$  等のハロゲン化水素、 $SiH_2F$ 、 $SiH_2Cl$ 、 $SiH_2Br$ 、 $SiH_2I$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiH_2Br_2$  等のハロゲン置換水素化硅素、等々のガス状態のあるいはガス化し得る物質も有効な光導電層形成用の原料物質として挙げができる。これ等の物質の中、水素原子（H）を含むハロゲン化合物は、光導電層形成の際に層中にハロゲン原子（X）の導入と同時に電気的あるいは光电的特性の制御に極めて有効な水素原子（H）も導入されるので、本発明においては好適なハロゲン供給用ガスとして使用される。

水素原子（H）を光導電層中に構造的に導入する

特開平3-111854 (9)

には、上記の他に  $H_2$ 、あるいは  $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $Si_4H_{10}$  等の水素化硅素と前記の  $Si$  供給用ガスを堆積室中に共存させて放電を生起させる事でも行うことができる。

本発明において含有され得る水素原子 ( $H$ ) および／またはハロゲン原子 ( $X$ ) の量を制御するには、例えば支持体温度および／または水素原子 ( $H$ )、あるいはハロゲン原子 ( $X$ ) を含有させるために使用される原料物質の堆積装置系内へ導入する量、放電電力支持体温度等を制御してやれば良い。

本発明において、伝導性を制御する原子 ( $M$ )、例えば、第Ⅳ族原子あるいは第Ⅴ族原子あるいは第Ⅵ族原子を構造的に導入するには、層形成の際に、第Ⅲ族原子供給用の原料物質あるいは第Ⅴ族供給導入用の原料物質あるいは第Ⅵ族原子供給用の原料物質をガス状態で堆積室中に、光導電層を形成するための他の原料物質と共に供給してやれば良い。第Ⅲ族原子供給用の原料物質あるいは第Ⅴ族原子供給用の原料物質あるいは第Ⅵ族原子供

して挙げられることがある。

第Ⅵ族原子供給用の原料物質としては、硫化水素 ( $H_2S$ )、 $SF_6$ 、 $SF_4$ 、 $SO_2$ 、 $SO_3F_2$ 、 $CO_2$ 、 $CS_2$ 、 $CH_2SH$ 、 $C_2H_2SH$ 、 $C_3H_2S$ 、 $(CH_3)_2S$ 、 $(C_2H_5)_2S$  等のガス状態のまたはガス化し得る物質が挙げられる。この他、 $SeH_2$ 、 $SeF_6$ 、 $(CH_3)_2Se$ 、 $(C_2H_5)_2Se$ 、 $TeH_2$ 、 $TeF_6$ 、 $(CH_3)_2Te$ 、 $(C_2H_5)_2Te$  等のガス状態のまたはガス化し得る物質が挙げられる。

また、これらの伝導性を制御する原子 ( $M$ ) 供給用の原料物質を必要に応じて  $H_2$ 、 $He$ 、 $Ar$ 、 $Ne$  等のガスにより希釈して使用してもよい。

本発明において、炭素原子 ( $C$ ) あるいは窒素原子 ( $N$ ) あるいは酸素原子 ( $O$ ) を構造的に導入するには、層形成の際に、炭素原子 ( $C$ ) 供給用の原料物質あるいは窒素原子 ( $N$ ) 供給用の原料物質あるいは酸素原子 ( $O$ ) 供給用の原料物質をガス状態で堆積室中に、光導電層を形成するための他の原料物質と共に供給してやれば良い。炭素原子 ( $C$ ) 供給用の原料物質あるいは窒素原子

給用の原料物質と成り得るものとしては、常温常圧でガス状のまたは、少なくとも層形成条件化で容易にガス化し得るもののが採用されるのが望ましい。そのような第Ⅲ族原子供給用の原料物質として具体的には硼素原子供給用としては、 $B_2H_6$ 、 $B_3H_8$ 、 $B_5H_{10}$ 、 $B_7H_{12}$ 、 $B_9H_{14}$ 、 $B_6H_{12}$ 、 $B_8H_{16}$  等の水素化硼素、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$  等のハロゲン化硼素等が挙げられる。この他、 $AlCl_3$ 、 $Al(C_2H_5)_2$ 、 $GaCl_3$ 、 $Ga(C_2H_5)_2$ 、 $InCl_3$ 、 $TiCl_4$  等も挙げられることがある。

第Ⅴ族原子供給用の原料物質として、本発明において有効に使用されるのは、磷原子供給用としては、 $PH_3$ 、 $P_2H_4$  等の水素化磷、 $PH_3I$ 、 $PF_3$ 、 $PF_5$ 、 $PCl_3$ 、 $PCl_5$ 、 $PBr_3$ 、 $PBr_5$ 、 $PI_3$  等のハロゲン化磷が挙げられる。この他、 $AsH_3$ 、 $AsP_3$ 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 $AsF_3$ 、 $SbH_3$ 、 $SbF_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $SbBr_3$ 、 $BiH_3$ 、 $BiCl_3$ 、 $BiBr_3$  等も第Ⅴ族原子供給用の原料物質の有効なものと

(N) 供給用の原料物質あるいは酸素原子 ( $O$ ) 供給用の原料物質と成り得るものとしては、常温常圧でガス状のまたは、少なくとも層形成条件化で容易にガス化し得るもののが採用されるのが望ましい。

炭素原子 ( $C$ ) 供給用の原料ガスに成り得るものとして有効に使用される出発物質は、 $C$  と  $H$  を構成原子とする、例えば炭素数 1～4 の飽和炭化水素、炭素数 2～4 のエチレン系炭化水素、炭素数 2～3 のアセチレン系炭化水素等が挙げられる。

具体的には、飽和炭化水素としては、メタン ( $C_2H_6$ )、エタン ( $C_2H_6$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、 $n$ -ブタン ( $n-C_4H_{10}$ )、ベンタノン ( $C_5H_{12}$ )、エチレン系炭化水素としては、エチレン ( $C_2H_4$ )、プロピレン ( $C_3H_6$ )、ブテン-1 ( $C_4H_8$ )、ブテン-2 ( $C_4H_6$ )、イソブチレン ( $C_4H_8$ )、ベンゼン ( $C_6H_6$ )、アセチレン系炭化水素としては、アセチレン ( $C_2H_2$ )、メチルアセチレン ( $C_3H_4$ )、ブチノン ( $C_4H_6$ ) 等が挙げられる。

この他に、炭化水素(C)の供給に加えて、ハロゲン原子(X)の供給も行えるという点から  $\text{CF}_4$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_3$  等のハロゲン化炭素ガスを挙げることができる。

窒素原子(N)供給用の原料ガスに成り得るものとして有効に使用される出発物質は、Nを構成原子とする、あるいはNとHとを構成原子とする例えば窒素( $\text{N}_2$ )、アンモニア( $\text{NH}_3$ )、ヒドラジン( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )、アジ化水素( $\text{HN}_3$ )、アンモニウム( $\text{NH}_4\text{N}_3$ )等のガス状のまたはガス化し得る窒素、窒素物及びアジ化物等の窒素化合物を挙げることができる。この他に、窒素原子(N)の供給に加えて、ハロゲン原子(X)の供給も行えるという点から、三弗化窒素( $\text{F}_3\text{N}$ )、四弗化窒素( $\text{F}_4\text{N}$ )等のハロゲン化窒素化合物を挙げることができる。

酸素原子(O)供給用の原料ガスに成り得るものとして有効に使用される出発物質は、例えば酸素( $\text{O}_2$ )、オゾン( $\text{O}_3$ )、一酸化窒素( $\text{NO}$ )、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、一二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )、

どのガス状態のまたはガス化し得る水素化ゲルマニウムが有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、Ge供給効率の良さ等の点で、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{Ge}_{0.5}\text{H}_2$ 、 $\text{Ge}_{0.5}\text{H}_3$ 、 $\text{GeH}_{0.5}$ が好ましいものとして挙げられる。

その他に  $\text{GeHF}_4$ 、 $\text{GeH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{GeH}_2\text{F}$ 、 $\text{GeHC}_2\text{F}_2$ 、 $\text{GeH}_2\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{GeH}_2\text{C}_2$ 、 $\text{GeHBr}_3$ 、 $\text{GeH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{GeH}_2\text{Br}$ 、 $\text{GeHI}_3$ 、 $\text{GeH}_2\text{I}_2$ 、 $\text{GeH}_2\text{I}$  等の水素化ハロゲン化ゲルマニウム、 $\text{GeF}_4$ 、 $\text{GeC}_2\text{F}_2$ 、 $\text{GeBr}_4$ 、 $\text{GeI}_4$ 、 $\text{GeF}_2$ 、 $\text{GeC}_2\text{F}_2$ 、 $\text{GeBr}_2$ 、 $\text{GeI}_2$  等のハロゲン化ゲルマニウム等々のガス状態のあるいはガス化し得る物質も有効な光導電層形成用の原料物質として挙げることができる。

$\text{Sn}$ 供給ガスと成り得る物質としては、 $\text{SnH}_4$ 、 $\text{Sn}_{0.5}\text{H}_2$ 、 $\text{Sn}_{0.5}\text{H}_3$ 、 $\text{Sn}_{0.5}\text{H}_4$ などのガス状態のまたはガス化し得る水素化スズが有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Sn}$ 供給効率の良さ等の点で、

三二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}_3$ )、四二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}_4$ )、五二酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}_5$ )、三酸化窒素( $\text{NO}_3$ )、シリコン原子(Si)と酸素原子(O)と水素原子(H)とを構成原子とする例えば、ジシロキサン( $\text{H}_2\text{SiOSiH}_2$ )、トリシロキサン( $\text{H}_2\text{SiOSiH}_2\text{OSiH}_2$ )等の低級シロキサン等を挙げることができる。

本発明において、ゲルマニウム(Ge)あるいはスズ原子(Sn)を構造的に導入するには、層形成の際に、ゲルマニウム(Ge)供給用の原料物質あるいはスズ原子(Sn)供給用の原料物質をガス状態で堆積室中に、光導電層を形成するための他の原料物質と共に供給してやれば良い。ゲルマニウム(Ge)供給用の原料物質あるいはスズ原子(Sn)供給用の原料物質と成り得るものとしては、常温常圧でガス状のまたは、少なくとも層形成条件化で容易にガス化し得るもののが採用されるのが望ましい。

Ge供給用ガスと成り得る物質としては、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{Ge}_{0.5}\text{H}_2$ 、 $\text{Ge}_{0.5}\text{H}_3$ 、 $\text{GeH}_{0.5}$ な

$\text{SnH}_4$ 、 $\text{Sn}_{0.5}\text{H}_2$ 、 $\text{Sn}_{0.5}\text{H}_3$ が好ましいものとして挙げられる。

その他に  $\text{SnHF}_4$ 、 $\text{SnH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SnH}_2\text{F}$ 、 $\text{SnHC}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SnH}_2\text{C}_2\text{F}$ 、 $\text{SnH}_2\text{C}_2$ 、 $\text{SnHBr}_3$ 、 $\text{SnH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{SnH}_2\text{Br}$ 、 $\text{SnHI}_3$ 、 $\text{SnH}_2\text{I}_2$ 、 $\text{SnH}_2\text{I}$  等の水素化ハロゲン化スズ、 $\text{SnF}_4$ 、 $\text{SnC}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SnBr}_4$ 、 $\text{SnI}_4$ 、 $\text{SnF}_2$ 、 $\text{SnC}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SnBr}_2$ 、 $\text{SnI}_2$  等のハロゲン化スズ等々のガス状態のあるいはガス化し得る物質も有効な光導電層形成用の原料物質として挙げる事ができる。

本発明において、アルカリ金属原子、アルカリ土金属原子、遷移金属原子の中の少なくとも1原子を構造的に導入するには、層形成の際に、これらの原子(AT)の供給用の原料物質をガス状態で堆積室中に、光導電層を形成するための他の原料物質と共に導入してやれば良い。これらの原子(AT)の供給用の原料物質と成り得るものとしては、常温常圧でガス状のまたは、少なくとも層形成条件化で容易にガス化し得るもののが採用され

るのが望ましい。

$\text{Na}$ 導入用ガスと成り得る物質としては、ナトリウムアミン ( $\text{NaNH}_2$ ) やナトリウム原子 ( $\text{Na}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Na}$ 導入効率の良さ等の点で、ナトリウムアミン ( $\text{NaNH}_2$ ) が好ましいものとして挙げられる。

$\text{Mg}$ 供給用ガスと成り得る物質としては、マグネシウム原子 ( $\text{Mg}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Mg}$ 供給効率の良さ等の点で、ビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム (II) 錠 ( $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) が好ましいものとして挙げられる。

$\text{Y}$ 導入用ガスと成り得る物質としては、イットリウム原子 ( $\text{Y}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Y}$ 導入効率の良さ等の点で、トリイソプロパノールイットリウム  $\text{Y}(\text{O}\text{I}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$  が好ましいものとして挙げられる。

$\text{Mn}$ 導入用ガスと成り得る物質としては、マン

ガン原子 ( $\text{Mn}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Mn}$ 導入効率の良さ等の点で、モノメチルペンタカルボニルマンガン  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3$  が好ましいものとして挙げられる。

$\text{Zn}$ 導入用ガスと成り得る物質としては、亜鉛原子 ( $\text{Zn}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Zn}$ 導入効率の良さ等の点で、ジエチル亜鉛  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  が好ましいものとして挙げられる。

$\text{Cu}$ 供給用ガスと成り得る物質としては、銅原子 ( $\text{Cu}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Cu}$ 供給効率の良さ等の点で、ビスジメチルグリオキシマト鋼 (II)  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2$  が好ましいものとして挙げられる。

$\text{Cr}$ 供給用ガスと成り得る物質としては、クロム原子 ( $\text{Cr}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Cr}$ 供給効率の良さ等の点で、臭化クロ

ム  $\text{CrBr}_3$ 、ヘキサカルボニルクロム  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  、ビス(シクロペンタジエニル)クロム  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  、ビス(ベンゼン)クロム  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  が好ましいものとして挙げられる。

$\text{Fe}$ 供給用ガスとして成り得る物質としては、鉄原子 ( $\text{Fe}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製作業時の取扱い易さ、 $\text{Fe}$ 供給効率の良さ等の点で、臭化鉄  $\text{FeBr}_3$ 、ビス(シクロペンタジエニル)鉄  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  等が好ましいものとして挙げられる。

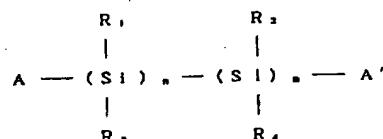
$\text{Ni}$ 供給用ガスと成り得る物質としては、ニッケル原子 ( $\text{Ni}$ ) を含む有機金属が有効に使用されるものとして挙げられ、殊に層作製時の取扱い易さ、 $\text{Ni}$ 供給効率の良さ等の点でテトラカルボニルニッケル  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  が好ましいものとして挙げられる。

これらの原子 (AT) 供給用ガスを必要に応じて  $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$  等のガスにより希釈して使用しても良い。

#### 表面層

本発明の光受容部材における表面層は、末端基に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の内の少なくとも一つを有する特定のポリシラン化合物を使用して形成されるものである。

該ポリシラン化合物は、具体的には、下記の一般式で表される構造のものである。



(但し、式中、 $\text{R}_1$  は炭素数 1 又は 2 のアルキル基、 $\text{R}_2$  は炭素数 3 乃至 8 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は炭素数 1 乃至 4 のアルキル基をそれぞれ示す。 $\text{A}$ 、 $\text{A}'$  は、それぞれ炭素数 4 乃至 12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、両者は同じであっても或いは異なってもよい。 $n$  と  $m$  は、ポリマー中の認

モノマーに対するそれぞれのモノマー数の割合を示すモル比であり、 $n+m=1$ となり、 $0 < n \leq 1$ 、 $0 \leq m < 1$ である。)

上記一般式における末端基 A 及び A' は、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基；シクロベンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ジフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、メトキシフェニル基などのアリール基；及びベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基の中から選択されるものである。

また、置換基 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基；シクロベンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ジフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、メトキシフェニル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基の中から選ばれるものである。

本発明において表面層を構成する上述のポリシ

ラン化合物については、末端基が、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基からなる群から選択される基で遮蔽されていることから、表面層中での電荷（フォトキャリア）の移動性や、表面層と光導電層との間の電荷（フォトキャリア）の注入性が改善され、更には、環境変化によって相対湿度が変化しても、表面層のポリシランへの水分の吸着量の変化が少なく、表面層の特性、例えば、表面抵抗、体積抵抗、電荷（フォトキャリア）の移動性、表面層と光導電層との間の電荷（フォトキャリア）の注入性などが安定するところとなり、このことにより本発明の電子写真用光受容部材は、環境安定性、均一性、そしてクリーニングブレードの耐久性に優れ、高品質な複写画像を与えるものとなる。

本発明に用いる前記一般式で示される新規なポリシラン化合物は、その重量平均分子量が 6000 乃至 20000 のものが好ましいが、溶剤への溶解性およびフィルム形成能の観点からするより好ましいものは、重量平均分子量が 8000 乃至

12000 のものであり、最適なものは重量平均分子量が 10000 乃至 8000 のものである。

なお、重量平均分子量について、それが 6000 以下であるものは高分子の特徴を示さず、フィルム形成能がない。また、20000 以上であるものは溶剤に対しての溶解性が悪く、所望のフィルム形成が困難である。

本発明において使用する前記一般式で表される新規なポリシラン化合物は、クロロ基や副反応生成基を全く持たず、全ての Si 基が酸素を有しない特定の有機基で置換されたものであって、毒性がなく、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系溶剤、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化溶剤、その他のテトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン等の溶剤に易溶であり、優れたフィルム形成能を有するものである。そして該ポリシラン化合物をもって形成したフィルムは、均質にして均一膜厚のもので、優れた耐熱性を有し、硬度に富み且つ韧性

(toughness) に富むものである。

本発明において使用する上述の一般式で表される新規ポリシラン化合物はつきのようにして合成することができる。即ち、酸素及び水分を無くした高純度不活性雰囲気下で、ジクロロシランモノマーをアルカリ金属からなる縮合触媒に接触させてハロゲン脱離と縮合を行い中間体ポリマーを合成し、得られた該ポリマーを未反応のモノマーと分離し、該ポリマーに所定のハロゲン化有機試薬をアルカリ金属からなる縮合触媒の存在下で反応せしめて該ポリマーの末端に有機基を縮合せしめることにより合成される。

上記合成操作にあっては、出発物質たるジクロロシラン、前記中間体ポリマー、ハロゲン化有機試薬及びアルカリ金属縮合触媒は、いずれも酸素や水分との反応性が高いので、これら酸素や水分が存在する雰囲気の下では上述のポリシラン化合物は得られない。

したがって本発明の前記一般式で示されるポリシラン化合物を得る上述の操作は、酸素及び水分

のいずれもが存在しない雰囲気下で実施することが必要である。このため、反応系に酸素及び水分のいずれもが存在するところとならないように反応容器及び使用する試薬の全てについて留意が必要である。例えば反応容器については、プローパックス中で真空吸引とアルゴンガス置換を行って水分や酸素の系内への吸着がないようにする。使用するアルゴンガスは、いずれの場合にあっても予めシリカゲルカラムに通し脱水して、ついで銅粉末を100℃に加熱したカラムに通して脱酸素処理して使用する。

出发原料たるジクロロシランモノマーについては、反応系内への導入直前で脱酸素処理した上述のアルゴンガスを使用して減圧蒸留を行った後に反応系内に導入する。特定の有機基を導入するための上記ハロゲン化有機試薬及び使用する上記溶剤についても、ジクロロシランモノマーと同様に脱酸素処理した後に反応系内に導入する。なお、溶剤の脱酸素処理は、上述の脱酸素処理したアルゴンガスを使用して減圧蒸留した後、金属ナトリ

ゲン化アラルキル化合物からなる群から選択される適当な化合物、即ち、一般式：A-X及び/又は一般式：A'-X（但し、XはC<sub>6</sub>又はB<sub>r</sub>）で表され、後述する具体例の中の適当な化合物が選択的に使用される。

上述の中間体ポリマーを合成するに際して使用する一般式：R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SIC<sub>2</sub>又はこれと一般式：R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SIC<sub>2</sub>で表されるジクロロシランモノマーは、所定の溶剤に溶解して反応系に導入されるところ、該溶剤としては、パラフィン系の無極性炭化水素溶剤が望ましく使用される。該溶剤の好みの例としては、n-ヘキサン、n-オクタン、n-ノナン、n-ドデカン、シクロヘキサン及びシクロオクタンが挙げられる。

そして生成する中間体ポリマーはこれらの溶剤に不溶であることから、該中間体ポリマーを未反応のジクロロシランモノマーから分離するについて好都合である。分離した中間体ポリマーは、ついで上述のハロゲン化有機試薬と反応せしめるわけであるが、その際両者は同じ溶剤に溶解せしめ

ウムで更に脱酸素処理する。

上記縮合触媒については、ワイヤー化或いはチップ化して使用するところ、前記ワイヤー化又はチップ化は無酸素のパラフィン系溶剤中で行い、酸化が起こらないようにして使用する。

本発明に用いられる前記一般式で表される新規ポリシラン化合物を製造するに際して使用する出发原料のジクロロシランモノマーは、後述する一般式：R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SIC<sub>2</sub>で表されるシラン化合物か又はこれと一般式：R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SIC<sub>2</sub>で表されるシラン化合物が選択的に使用される。

上述の縮合触媒は、ハロゲン脱離して縮合反応をもたらしめるアルカリ金属が望ましく使用され、該アルカリ金属の具体例としてリチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、中でもリチウム及びナトリウムが好適である。

上述のハロゲン化有機試薬は、A及びA'で表される置換基を導入するためのものであって、ハロゲン化アルキル化合物、ハロゲン化シクロアルキル化合物、ハロゲン化アリール化合物及びハロ

て反応に供される。この場合の溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤が好適に使用される。

上述のジクロロシランモノマーを上述のアルカリ金属触媒を使用して縮合せしめて所望の中間体を得るについては、反応温度と反応時間を調節することにより得られる中間体ポリマーの重合度を適宜制御できる。しかしながらその際の反応温度は60℃～130℃の間に設定するのが望ましい。

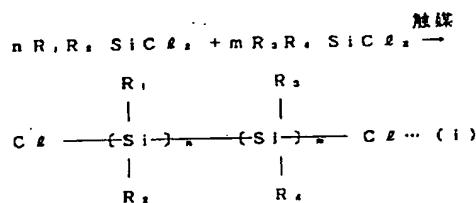
以上説明の本発明に用いられる前記一般式で表される上述の新規ポリシラン化合物の製造方法の望ましい一態様を以下に述べる。

即ち、上述の新規ポリシラン化合物の製造方法は、(I) 中間体ポリマーを製造する工程と、(II) 該中間体ポリマーの末端に置換基A及びA'を導入する工程とからなる。

上記(I)の工程はつきのようにして行われる。即ち、反応容器の反応系内を酸素及び水分を完全に除いてアルゴンで支配され所定の内圧に維持した状態にし、無酸素のパラフィン系溶剤と無酸素

の縮合触媒を入れ、ついで無酸素のジクロロシランモノマーを入れ、全体を攪拌しながら所定温度に加熱して該モノマーの縮合を行う。この際前記ジクロロシランモノマーの縮合度合は、反応温度と反応時間を調節し、所望の重合度の中間体ポリマーが生成されるようとする。

この際の反応は、下記の反応式(i)で表されるようにジクロロシランモノマーのクロル基と触媒が脱塩反応を起こしてS-I基同志が縮合を繰り返してポリマー化して中間体ポリマーを生成する。

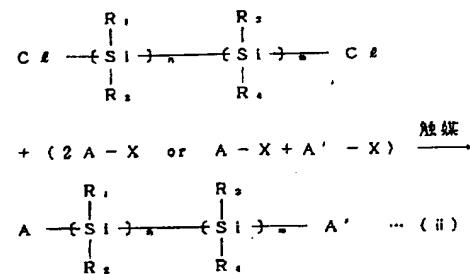


なお、具体的な反応操作手順は、パラフィン系溶剤中に縮合触媒(アルカリ金属)を仕込んでおき、加热下で攪拌しながらジクロロシランモノマーを滴下して添加する。ポリマー化の度合は、反応液

をサンプリングして確認する。

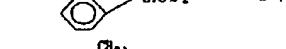
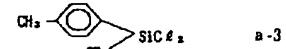
ポリマー化の簡単な確認はサンプリング液を揮発させフィルムが形成できるかで判断できる。縮合が進み、ポリマーが形成されると白色固体となって反応系から析出してくる。ここで冷却し、反応系からモノマーを含む溶媒をデカンテーションで分離し、中間体ポリマーを得る。

ついで前記(i)の工程を行う。即ち、得られた中間体ポリマーの末端基のクロル基をハロゲン化有機剤と縮合触媒(アルカリ金属)を用いて脱塩縮合を行いポリマー末端基を所定の有機基で置換する。この際の反応は下記の反応式で表される。

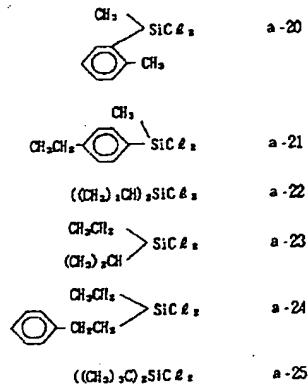
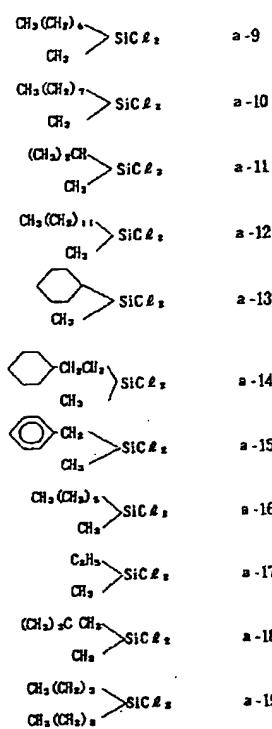
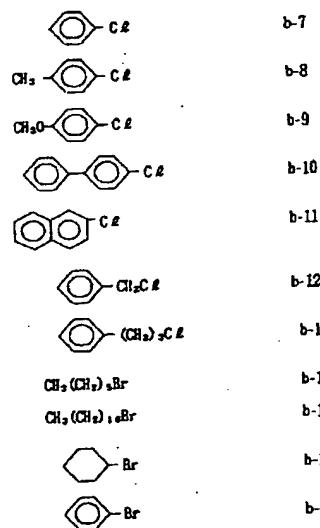
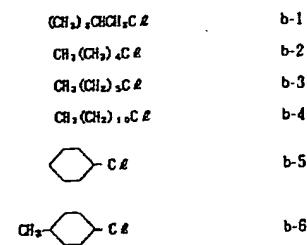
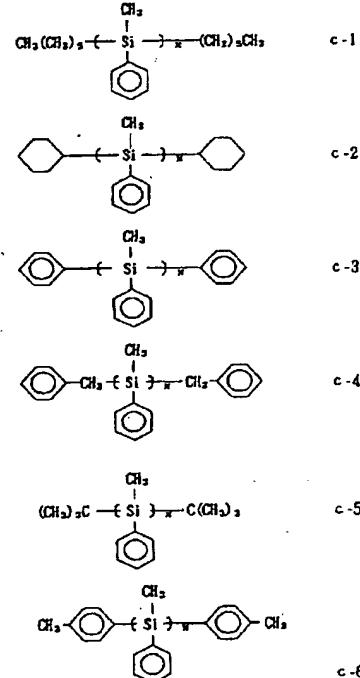


#### R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub> の具体例

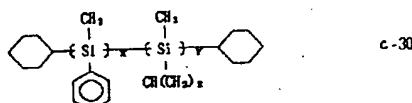
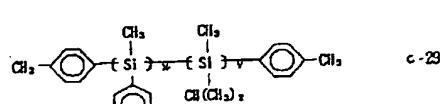
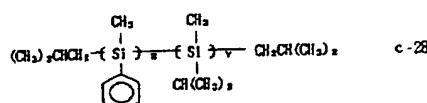
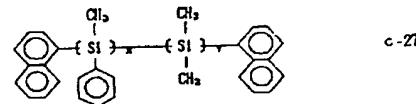
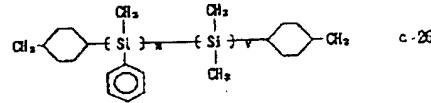
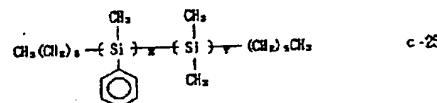
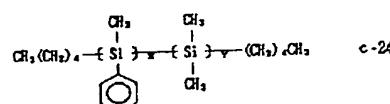
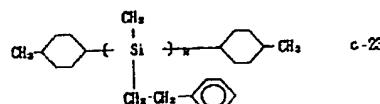
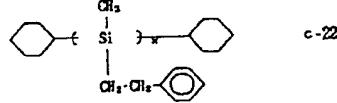
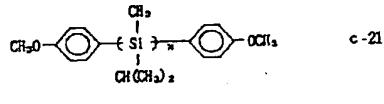
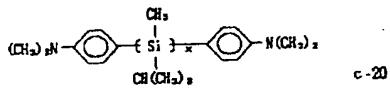
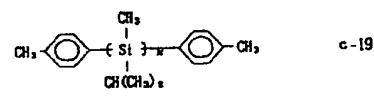
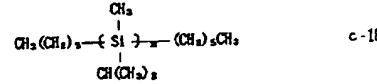
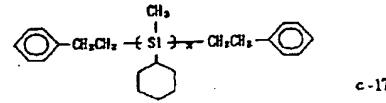
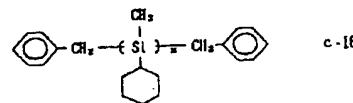
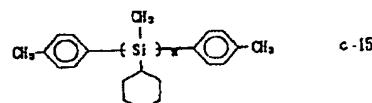
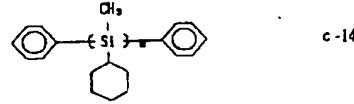
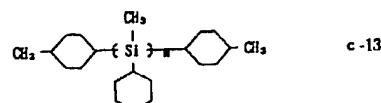
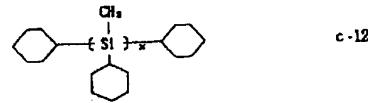
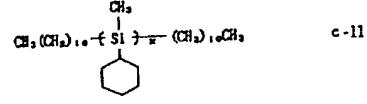
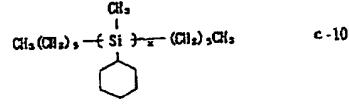
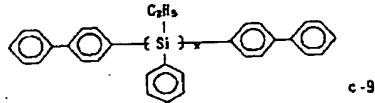
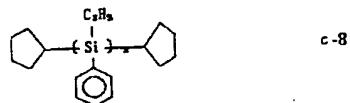
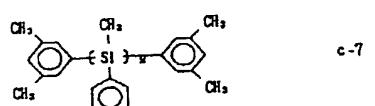
注) : 下記の化合物の中、a-2 ~ 16, 18, 20, 21, 23, 24 が R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> に用いられ、a-1, 2, 11, 17, 19, 22, 23, 25 が R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub> に用いられる。



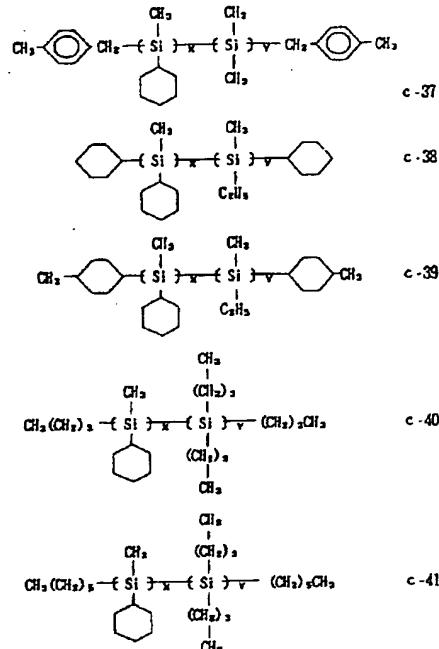
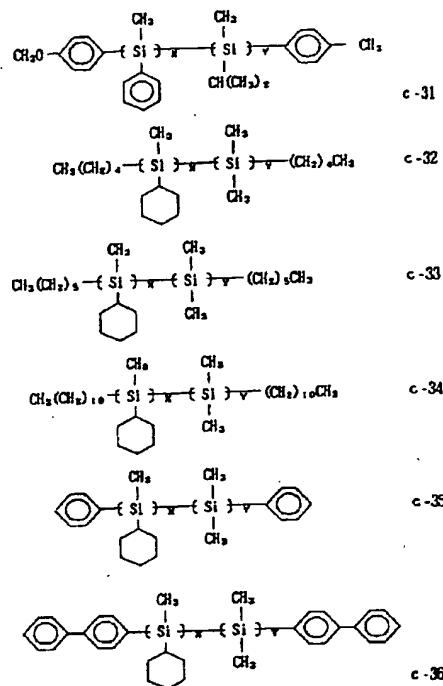
(以下余白)

A - X 及び A' - X の具体例本発明において使用するポリシリラン化合物の具体例

触媒としてはアルカリ金属が好ましい。  
 アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウムが使用される。形状はワイヤー状またはチップ状にして表面積を大きくすることが好ましい。



特開平3-111854 (17)

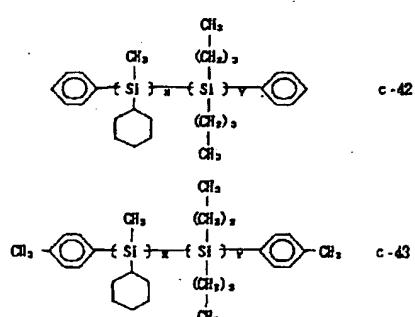
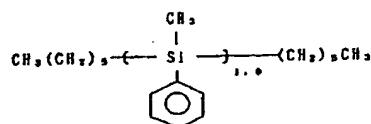


(合成例)

以下に合成例を挙げて本発明をより詳述に説明するが、本発明はこれらの合成例により何ら限定されるものではない。

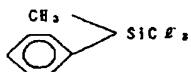
合成例1

下記式に示すポリシラン化合物を、以下に示す手順で合成した。



真空吸引とアルゴン置換を行ったブローボックスの中に三ツ口フラスコ用意し、これにリフラックスコンデンサーと温度計と滴下ロートを取り付けて、滴下ロートのバイパス管からアルゴンガスを通した。この三ツ口フラスコ中に脱水ドекサン 100 グラムとワイヤ状金属ナトリウム 0.3 モルを仕込み、攪拌しながら 100 ℃に加熱した。次に、次式に示すジクロルシランモノマー（チップ機製）0.1 モルを脱水ドекサン 30 グラムに溶

解させて、



用意した溶液を反応系にゆっくり滴下した。滴下後100℃で1時間縮重合させることにより、白色固体を折出させた。この後冷却し、ドデカンをデカンテーションして、さらに脱水トルエン100グラムを加えることにより白色固体を溶解させ、金属ナトリウム0.01モルを加えた。次に、次式に示すn-ヘキシルクロライド（東京化成製）0.01モルをトルエン10mL



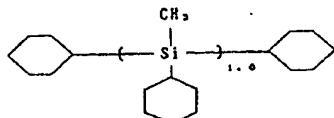
に溶解させて用意した溶液を、反応系に攪拌しながらゆっくり滴下して添加し、100℃で1時間加熱した。この後冷却し、過剰の金属ナトリウムを処理するため、メタノール50mLをゆっくり滴下した。これにより懸濁層とトルエン層とが生成した。次にトルエン層を分離し、減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで展開

する1.10ppm付近、及び $\delta CH_3$ 基に帰属する1.61ppm付近の吸収ピークが確認された。

なお、本発明で得られたポリシラン化合物においては、未反応の $Si - C_6H_5$ 基に帰属する530cm<sup>-1</sup>付近、副生成物の $Si - O - Si$ 基及び $Si - O - R$ 基に帰属する1100cm<sup>-1</sup>付近のIR吸収ピークは全く存在しなかった。

#### 合成例2

下記式に示すポリシラン化合物を、以下に示す手順で合成した。



真空吸引とアルゴン置換を行ったブローポックスの中に三ツ口フラスコを用意し、これにリフラックスコンデンサーと温度計と滴下ロートを取り付けて、滴下ロートのバイパス管からアルゴンガスを通した。この三ツ口フラスコ中に脱水n-ヘキサン100グラムと1mm角の金属ナトリウム

して精製し、ポリシラン化合物を得た。收率は62%であった。

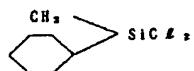
このポリシラン化合物の重量平均分子量は、GPC法によりTHF展開し、測定した結果77,000であった（ポリスチレンを標準とした）。

同定は、IRはKBrペレットを作製し、Nicolet FT-IR 750（ニコレー・ジャパン製）により測定した。その結果、Si原子とメチル基の結合に帰属する1250cm<sup>-1</sup>付近及び800cm<sup>-1</sup>付近、Si原子とフェニル基の結合に帰属する1430cm<sup>-1</sup>付近及び1100cm<sup>-1</sup>付近、メチル基に帰属する2900cm<sup>-1</sup>付近及び1470cm<sup>-1</sup>付近、及びメチレン基に帰属する1450cm<sup>-1</sup>付近及び730cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークが確認された。また、NMRはサンプルをCDCl<sub>3</sub>に溶解し、FT-NMR, FX-POQ（日本電子製）により測定した。その結果、Si原子とメチル基の結合に帰属する0.60ppm付近、Si原子とフェニル基の結合に帰属する7.21ppm付近、メチル基もしくは $Si - CH_3$ 基に帰属

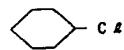
する1.10ppm付近、及び $\delta CH_3$ 基に帰属する1.61ppm付近の吸収ピークが確認された。

0.3モルを仕込み、攪拌しながら80℃に加熱した。

次に次式に示すジクロルシランモノマー（チップ製、下記式）0.1モルを脱水n-ヘキサン30グラムに溶解させて、



用意した溶液を反応系にゆっくり滴下した。滴下後80℃で1時間縮重合させることにより、白色固体を折出させた。この後冷却し、n-ヘキサンをデカンテーションして、さらに脱水トルエン100グラムを加えることにより白色固体を溶解させ、金属ナトリウム0.01モルを加えた。次に、次式に示すシクロヘキシルクロライド（東京化成製、下記式）0.01モルをトルエン10mLに



溶解させて用意した溶液を反応系に攪拌しながらゆっくり滴下して添加し、80℃で1時間加熱した。この後冷却し、過剰の金属ナトリウムを処理

特開平3-111854 (19)

するため、メタノール 50 ml をゆっくり滴下した。これにより懸濁層とトルエン層とが生成した。次にトルエン層を分離し、減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで展開して精製し、ポリシラン化合物を得た。収率は 5.5 % であった。このポリシラン化合物の重量平均分子量は、30,000 であった。

IR による測定の結果、Si 原子とメチル基の結合に帰属する 1250 cm<sup>-1</sup> 付近及び 800 cm<sup>-1</sup> 付近、Si 原子とシクロヘキシル基の結合に帰属する 1450 cm<sup>-1</sup> 付近及び 1150 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収ピークが確認された。

また、NMR による測定の結果、Si 原子とメチル基の結合に帰属する 0.60 ppm 付近、Si 原子とシクロヘキシル基の結合に帰属する 1.58 ppm 付近及び 2.04 ppm 付近、Si 原子とフェニル基の結合に帰属する 7.21 ppm 付近の吸収ピークが確認された。

なお、本発明で得られたポリシラン化合物においては、未反応の Si-C<sub>2</sub> 基に帰属する 530

cm<sup>-1</sup> 付近及び 800 cm<sup>-1</sup> 付近、Si 原子とシクロヘキシル基の結合に帰属する 1450 cm<sup>-1</sup> 付近及び 1150 cm<sup>-1</sup> 付近、Si 原子とフェニル基の結合に帰属する 1430 cm<sup>-1</sup> 付近及び 1100 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収ピークが確認された。

また、NMR による測定の結果、Si 原子とメチル基の結合に帰属する 0.60 ppm 付近、Si 原子とシクロヘキシル基の結合に帰属する 1.58 ppm 付近及び 2.04 ppm 付近、Si 原子とフェニル基の結合に帰属する 7.21 ppm 付近の吸収ピークが確認された。また、シランモノマーの共重合比は NMR のプロトン数より求めた。

なお、本発明で得られたポリシラン化合物においては、未反応の Si-C<sub>2</sub> 基に帰属する 530 cm<sup>-1</sup> 付近、副生成物の Si-O-Si 基及び Si-O-R 基に帰属する 1100 cm<sup>-1</sup> 付近の IR 吸収ピークは全く存在しなかった。

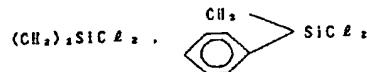
合成例 4

合成例 2 において、末端基処理材に次式に示す

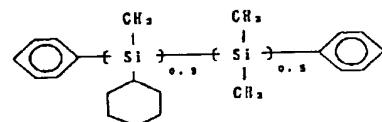
cm<sup>-1</sup> 付近、副生成物の Si-O-Si 基及び Si-O-R 基に帰属する 1100 cm<sup>-1</sup> 付近の IR 吸収ピークは全く存在しなかった。

合成例 3

次式に示す 2 種類のジクロルシランモノマー(チッソ製)を 0.05 モルづつ用い、



末端基処理材として合成例 2 と同じクロルベンゼンを用いた以外は、合成例 1 と同様な手順で、下記式に示すポリシラン化合物を合成した。収率は

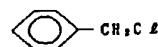


58 % であった。

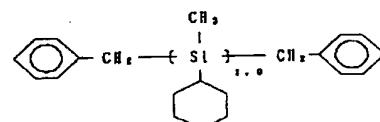
このポリシラン化合物の重量平均分子量は 55,000 であった。

IR による測定の結果、Si 原子とメチル基の

結合に帰属する 1250 cm<sup>-1</sup> 付近及び 800 cm<sup>-1</sup> 付近、用いた以外は合成例 2 と同様に操作して、



下記式に示すポリシラン化合物を得た。収率は 67 % であった。



このポリシラン化合物の重量平均分子量は 63,000 であった。

IR による測定の結果、Si 原子とメチル基の結合に帰属する 1250 cm<sup>-1</sup> 付近及び 800 cm<sup>-1</sup> 付近、Si 原子とシクロヘキシル基の結合に帰属する 1450 cm<sup>-1</sup> 付近及び 1150 cm<sup>-1</sup> 付近、Si 原子とメチレン基の結合に帰属する 1450 cm<sup>-1</sup> 付近、ベンジル基に帰属する 1600 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収ピークが確認された。

また、NMR による測定の結果、Si 原子とメ

チル基の結合に帰属する 0.60 ppm 付近、 Si 原子とシクロヘキシル基の結合に帰属する 1.58 ppm 付近及び 2.04 ppm 付近、 Si 原子とメチレン基の結合に帰属する 1.78 ppm 付近、 ベンジル基に帰属する 7.25 ppm 付近の吸収ピークが確認された。

なお、本発明で得られたポリシラン化合物においては、未反応の Si-C<sub>2</sub> 基に帰属する 530 cm<sup>-1</sup> 付近、副生成物の Si-O-Si 基及び Si-O-R 基に帰属する 1100 cm<sup>-1</sup> 付近の IR 吸収ピークは全く存在しなかった。

本発明の表面層を形成するポリシラン化合物に、アクセプター単位形成用物質及び／又はドナー単位形成用物質を含有させることにより、表面層中の電荷（フォトキャリア）の走行性や光導電層との間の電荷の注入性をさらに改善することができる。

アクセプター単位形成用物質としては、一般式 M<sub>a</sub>Z<sub>a</sub>（ただし、M は周期律表 VA 族に属する元素、X はハロゲン元素、a は M の価数に応じて決

定される正整数を各々示している。）で表されるハロゲン化合物が挙げられ、具体的に元素 M としては N, P, As, Sb が挙げられ、X としては F, Cl, Br, I が挙げられる。更に、具体的なハロゲン化合物としては NF<sub>3</sub>, NF<sub>5</sub>, NC<sub>2</sub>, NC<sub>2</sub><sub>2</sub>, NBr<sub>3</sub>, NB<sub>3</sub>, NI<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>, PB<sub>3</sub>, PI<sub>3</sub>, AsF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub>, AsCl<sub>3</sub>, AsBr<sub>3</sub>, AsI<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>, SbI<sub>3</sub> 等が挙げられる。

ドナー単位形成用物質としては、アミン化合物が挙げられ、具体的には、脂肪族第一アミン、脂肪族第二アミン、脂肪族第三アミン、脂肪族不飽和アミン、環式アミン、芳香族アミン及びモノアミン、ジアミン、トリアミン、ポリアミン類が挙げられる。

これらのアクセプター単位形成用物質やドナー単位形成用物質が、前記ポリシラン化合物中に含有される割合は、ポリシラン化合物 100 重量部に対し、好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  乃至 10 重量部、

より好ましくは  $5 \times 10^{-4}$  乃至 5 重量部、最適には  $1 \times 10^{-3}$  乃至 1 重量部含有されることが望ましい。

本発明において、上述のポリシラン化合物からなる表面層は、たとえば、溶液中に溶解させて、あらかじめ支持体上に形成された光導電層上に、浸漬塗布法、スプレー塗布法、ワイヤーバーによる塗布法などの公知の方法により、塗布することができる。

本発明における表面層の層厚は、所望の電子写真特性が得られること、および経済的効果などの点から 0.003 ~ 5 μm、好ましくは 0.01 ~ 1 μm、最適には 0.05 ~ 0.5 μm とするのが望ましい。

#### 下部層

本発明の光受容部材においては、必要により、支持体と光導電層の間に、末端基に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の内、少なくとも一つを有したポリシラン化合物からなる下部層を設けてもよい。

本発明の光受容部材において、上述したポリシラン化合物からなる下部層を設けることにより、詳細は不明であるが、支持体と光導電層との間の電荷（フォトキャリア）の注入性が著しく改善され、光導電層における構造的欠陥が減少するために、鮮鋭度に優れ、ボチやカブリの少ない、高品質な複写画像を得ることができる。

本発明の必要により設ける下部層は、前述した表面層に用いるポリシラン化合物と同様な構造のポリシラン化合物が、好適なものとして挙げることができる。

本発明において、ポリシラン化合物からなる下部層は、前述した表面層と同様に、たとえば、溶液中に溶解させて、支持体上に、浸漬塗布法、スプレー塗布法、ワイヤーバーによる塗布法などの公知の方法により、塗布することができる。

本発明における下部層の層厚は、所望の電子写真特性が得られること、および経済的効果などの点から 0.003 ~ 5 μm、好ましくは 0.01 ~ 1 μm、最適には 0.05 ~ 0.5 μm とするのが望ま

しい。

#### (実施例)

以下実施例により本発明の内容を更に詳しく説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

高周波（以下、「RF」と略記する。）グロー放電分解法によって本発明の電子写真用光受容部材の光導電層を支持体上に形成した。

第3図に原料ガス供給装置1020と堆積装置1000からなる、RFグロー放電分解法による電子写真用光受容部材の製造装置を示す。

図中の1071～1077、1079のガスポンベ、1078、1080の密閉容器には、本発明の光導電層を形成するための原料ガスが密封されており、1071はSiH<sub>4</sub>ガス（純度99.999%）ポンベ、1072はHeガス（純度99.9999%）ポンベ、1073はCH<sub>4</sub>ガス（純度99.9999%）ポンベ、1074はGeH<sub>4</sub>ガス（純度99.9999%）ポンベ、1075はH<sub>2</sub>ガス（純度99.9999%）ポンベ、1076はNOガス（純度99.999%）ポンベ、1077、1079はHeガス（純度99.999%）用ポンベ、1078はA<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>（純度99.99%）を詰めた密閉容器、1080はNaNH<sub>2</sub>（純度99.99%）を詰めた密閉容器である。

図中1005は、直徑108mm、長さ358mm、厚さ5mmのアルミニウム製の表面に鏡面加工を施した円筒状の支持体である。

まず、ガスピボンベ1071～1077および1079のバルブ1051～1058、流入バルブ1031～1038、堆積室1001のリーグバルブ1015が閉じられていることを確認し、また、流出バルブ1041～1048、補助バルブ1018が開かれていることを確認して、先ずメインバルブ1016を開いて不図示の真空ポンプにより堆積室1001およびガス配管内を排気した。

次に、真空計1017の読みが約1×10<sup>-3</sup>

Torrになった時点で補助バルブ1018、流出バルブ1041～1048を閉じた。

その後、ガスピボンベ1071よりSiH<sub>4</sub>ガス、ガスピボンベ1072よりHeガス、ガスピボンベ1073よりCH<sub>4</sub>ガス、ガスピボンベ1074よりGeH<sub>4</sub>ガス、ガスピボンベ1075よりB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス、ガスピボンベ1076よりNOガス、ガスピボンベ1077、1079よりHeガスを、バルブ1051～1058を開けて導入し、圧力調整器1061～1068により各ガス圧力を2kg/mm<sup>2</sup>に調整した。

次に流入バルブ1031～1038を徐々に開けて、以上の各ガスをマスフローコントローラー1021～1028内に導入した。この際にマスフローコントローラー1027には、ガスピボンベ1077からのHeガスがA<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の詰まった密閉容器1078を通ってくるので、Heガスで希釈されたA<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ガス（以下A<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/He寸と略記する。）が導入され、マスフローコントローラー1028には、ガスピ

ボンベ1079からのHeガスがNaNH<sub>2</sub>の詰まった密閉容器1080を通ってくるのでHeガスで希釈されたNaNH<sub>2</sub>（以下「NaNH<sub>2</sub>/He寸」と略記する。）が導入される。

また、堆積室1001内に設置された支持体1005の温度は加熱ヒーター1014により250℃に加熱した。

以上のようにして成膜の準備が完了した後、支持体1005上に、光導電層の成膜を行った。

光導電層の第一の層領域を形成するには、流出バルブ1041、1042、1045、1046および補助バルブ1018を徐々に開いてSiH<sub>4</sub>ガス、Heガス、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/Heガス、NOガスをガス導入管1008のガス放出孔1009を通じて堆積室1001内に導入させた。この時、SiH<sub>4</sub>ガス流量が100sccm、Heガス流量が500sccm、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/Heガス流量がSiH<sub>4</sub>ガスに対して1200ppm、NOガス流量が5sccmとなるように各々のマスフローコントローラー1021、1022、1025、1026で調

整した。

堆積室1001内の圧力は、0.4 Torrとなるように真空計1017を見ながらメインバルブ1016の開口を調整した。その後、不図示のRF電源の電力を10mW/cm<sup>2</sup>に設定し高周波マッチングボックス1010を通じて堆積室1001内にRF電力を導入し、RFグロー放電を生起させ、支持体1005上に光導電層の第一の層領域の形成を開始し、層厚3μmの光導電層の第一の層領域を形成したところでRFグロー放電を止め、また、流出バルブ1041, 1042, 1045, 1046および補助バルブ1018を閉じて、堆積室1001内へのガスの流入を止め、光導電層の第一の層領域の形成を終えた。

次に、光導電層の第二の層領域を形成するには、流出バルブ1041, 1042, 1045および補助バルブ1018を徐々に開いてSiH<sub>4</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガス、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>ガスをガス導入管1008のガス放出孔1009を通じて堆積室1001内に流入させた。この時、SiH<sub>4</sub>ガス

1018を徐々に開いてSiH<sub>4</sub>ガス、CH<sub>4</sub>ガスをガス導入管1008のガス放出孔1009を通じて堆積室1001内に流入させた。この時、SiH<sub>4</sub>ガス流量が50sccm、CH<sub>4</sub>ガス流量が500sccmとなるように各々のマスフローコントローラー1021, 1023で調整した。堆積室1001内の圧力は、0.4 Torrとなるように真空計1017を見ながらメインバルブ1016の開口を調整した。その後、不図示のRF電源の電力を10mW/cm<sup>2</sup>に設定し高周波マッチングボックス1012を通じて堆積室1001内にRF電力を導入し、RFグロー放電を生起させ、光導電層の第二の層領域上に光導電層の第三の層領域の形成を開始し、層厚0.5μmの光導電層の第三の層領域を形成したところでRFグロー放電を止め、また流出バルブ1041, 1043および補助バルブ1018を閉じて、堆積室1001内へのガスの流入を止め、光導電層の第三の層領域の形成を終えた。

以上の、光導電層の作製条件を第2表に示す。

流量が600sccm、H<sub>2</sub>ガス流量が500sccm、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>ガス流量がSiH<sub>4</sub>ガスに対して0.6ppmとなるように各々のマスフローコントローラー1021, 1022, 1025で調整した。

堆積室1001内の圧力は、0.6 Torrとなるように真空計1017を見ながらメインバルブ1016の開口を調整した。その後、不図示のRF電源の電力を20mW/cm<sup>2</sup>に設定し高周波マッチングボックス1010を通じて堆積室1001内にRF電力を導入し、RFグロー放電を生起させ、光導電層の第一の層領域上に光導電層の第二の層領域の形成を開始し、層厚25μmの光導電層の第二の層領域を形成したところでRFグロー放電を止め、また流出バルブ1041, 1042, 1045および補助バルブ1018を閉じて、堆積室1001内へのガスの流入を止め、光導電層の第二の層領域の形成を終えた。

次に、光導電層の第三の層領域を形成するには、流出バルブ1041, 1043および補助バルブ

それぞれの層を形成する際に必要なガス以外の流出バルブは完全に閉じられていることは云うまでもなく、また、それぞれのガスが堆積室1001内、流出バルブ1041～1048から堆積室1001に至る配管内に残留することを避けるために、流出バルブ1041～1048を開じ、補助バルブ1018を開き、さらにメインバルブを全開にして系内を一旦高真空に排気する操作を必要に応じて行う。

また、層形成を行っている間は層形成の均一化を図るために、支持体1005を、不図示の駆動装置によって所望される速度で回転させる。

次に、下記の方法によって本発明の電子写真用光受容部材の表面層を形成した。

前記合成例1に示した方法で、n-ヘキシルクロライドによる末端基処理を行う時間を変更し、末端基におけるC<sub>2</sub>基含有量の異なる、5種類のポリシラン化合物（前記a-1式、ポリシランNo.1～5）を作製したC<sub>2</sub>基含有量は合成例1と同様に、1Rにより求めた。末端基処理の条件と、

C₂基含有量を第1表に示す。

作製した各々のポリシラン化合物（ポリシランNo 1～5）50gに、テトラヒドロフラン5リットルを滴下し溶解させた溶液を用い、前述の支持体上に形成した光導電層上に、浸漬塗布法により塗布し、層厚0.2μmの表面層を形成した。

以上の、電子写真用光受容部材（No 1～5）の作製条件を第2表に示す。

以上に作製した電子写真用光受容部材No 1～No 5を、キヤノン製の複写機NP-7550を実験用に改造した電子写真用画像形成装置に設置し、電子写真用光受容部材No 1～No 5の環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性を以下に記す方法で評価した。

環境安定性は、通常の環境下（室温23℃、湿度60%、以下「NN」と略記する。）での初期画像、高温高湿の環境下（室温32.5℃、湿度85%、以下「HH」と略記する。）での初期画像及び5万枚耐久後の画像における解像度の変化により評価した。解像度の評価は、画像形成時の

上述の合成例において、ローベキシルクロライドによる末端基処理を行わずに、従来のポリシラン化合物（前記a-1式、ポリシランNo 6）を作製した。C₂基含有量は合成例と同様にIRによる求めた。C₂基含有量を第1表に示す。

作製したポリシラン化合物（ポリシランNo 6）を用いて、実施例1と同様の条件と方法により、電子写真用光受容部材No 6を作製し、実施例1と同様な方法で環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性の評価を行った。その結果を第1表に示した。

#### 比較例2

実施例1において、ポリシラン化合物による表面層を形成せずに、光導電層のみからなる電子写真用光受容部材No 7を、実施例1と同様の条件と方法により作製し、実施例1と同様な方法で環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性の評価を行った。その結果を第1表に示した。

〔評価〕

原稿として、第7図に示す黒色部と白色部とが一定の幅aで並んだテストチャートを用意し、線幅aを狭めていった時に、複写画像上において再現し、解像し得る最小の線幅aにより評価を行った。すなわち、テストチャートにおける線幅aを小さくしていった時に、ある線幅a以下になると、画像上の隣り合う黒色部の輪郭の微小なボケが重なり合い、事实上解像不可能となってしまう。その時の線幅aを、解像度の数値とした。

均一性は、ガサツキの度合いを測定するために、NN環境下での初期画像において、直径0.05mmの円形の領域を1単位として100点の画像濃度のバラツキにより評価した。

クリーニングブレードの耐久性の評価は、電子写真用光受容部材No 1～No 5を各5本づつ、キヤノン製チェックシートNA-7を用いて画出し耐久を行い、画像上にクリーニング不良による黒いスジが出るまでの平均の耐久枚数を評価した。その結果を第1表に示した。

#### 比較例1

以上の実施例1、比較例1及び2の評価結果は第1表に示したとおりであった。なお、環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性の評価は、比較例2の評価結果を基準とし、相対評価（相対値）により示した。

第1表に示す結果からつきのことが判明した。即ち、実施例1と比較例1及び2の電子写真用光受容部材を比較した場合、実施例1における、本発明に用いる末端基処理を行ったポリシラン化合物からなる表面層を設けた電子写真用光受容部材を用いた方が、環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性に優れた、良好な複写画像が得られ、効果のあることがわかった。また、ポリシラン化合物中のC₂基含有量が、ポリシラン1000グラム当たり5ミリモル当量であるポリシラン化合物からなる表面層を設けた電子写真用光受容部材を用いた場合、環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性の極めて優れた複写画像が得られ、その効果は顕著であることがわかった。

実施例2

実施例1における電子写真用光受容部材No.1の作製方法を繰返して電子写真用光受容部材を作製した。該光受容部材をキヤノン製の複写機NP-1550を実験用に改造した電子写真用画像形成装置に設置した。

画像評価として、キヤノン製テストシートNA-7を用い、形成された画像の画質評価を目視により判定した。

NN環境下及びHH環境下で画像形成評価を行った結果、テストシート上に書かれてある2mm角程度の「驚」及び「電」の字の再現において、「驚」の字においては「口」の部分のつぶれもなく、「電」の字においては、雨冠の中の横線の重なりもなく、白と黒の境界のはっきりした良好な解像度の画像が得られた。また、画像全体を見てても、濃度むら、かぶり等もなく、非常に良好な画像で、環境安定性が優れていることが判明した。

また、写真を評価用画像として選び、画像評価を行ったところ、ハーフトーンも十分に再現し、ガ

サツキがなく均一性も十分に優れていることが判明した。

更に、10万枚の画出し耐久を行った後に、画像評価したところ、クリーニング不良は全く認められず、十分にクリーニングブレードの耐久性が確保されることが判明し、更には、画質は耐久初期とほとんど同等であり、電子写真用光受容部材の耐久性も優れていることが判明した。

実施例3

直径8.0mm、長さ35.8mm、厚さ5mmのアルミニウム製の円筒状の支持体の表面に、第4図のような断面形状で $a = 5.0 \mu\text{m}$ 、 $b = 1 \mu\text{m}$ の複数の球状防護突起による凹凸形状を設けたいわゆるディンプル化処理を行い、第3図に示した作製条件の光導電層と、実施例2における電子写真用光受容部材と同様の表面層を設けた電子写真用光受容部材を作製し、キヤノン製の複写機NP-9330を実験用に改造した電子写真用画像形成装置に設置して、実施例2と同様の評価を行った。

その結果、実施例2と同様にNN環境下、HH

環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な画像が得られた。

実施例4

第4表に示した作製条件の光導電層を設けた以外は、実施例2における電子写真用光受容部材と同様の支持体と表面層からなる電子写真用光受容部材を作製し、実施例2と同様の評価を行った。

その結果、実施例2と同様にNN環境下、HH環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な画像が得られた。

実施例5

第5表に示した作製条件の光導電層を設けた以外は、実施例2における電子写真用光受容部材と同様の支持体と表面層からなる電子写真用光受容部材を作製し、実施例2と同様の評価を行った。

その結果、実施例2と同様にNN環境下、HH環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な画像が得られた。

実施例6

光導電層を形成する際に、第6表に示した作製

条件で、 $\text{A} \& (\text{CH}_3)_2/\text{He}$ ガスと $\text{N}_2\text{NH}_2/\text{He}$ ガスをさらに用いた以外は、実施例2における電子写真用光受容部材と同様の支持体、光導電層及び表面層からなる電子写真用光受容部材を作製し、実施例2と同様の評価を行った。

その結果、実施例2と同様にNN環境下、HH環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な画像が得られた。

実施例7

光導電層を形成する際に、第3図中1091に硅素98.7原子%、クロム0.2原子%、鉄0.2原子%、マグネシウム0.35原子%、ナトリウム0.35原子%、ニッケル0.2原子%からなる原料合金を設置した以外は、実施例2における電子写真用光受容部材と同様の支持体と表面層からなる電子写真用光受容部材を作製し、実施例2と同様の評価を行った。

その結果、実施例2と同様にNN環境下、HH環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な画像が得られた。

実施例8

上述の合成例2に示した方法で作製したポリシラン化合物50gに、テトラヒドロフラン5リットルを滴下し溶解させた溶液を用い、実施例2におけると同様な支持体上に、浸漬塗布法により層厚0.1μmの下部層を形成した以外は、実施例2における電子写真用光受容部材と同様の光導電層及び表面層からなる電子写真用光受容部材を作製し、実施例2と同様の評価を行った。

その結果、実施例2と同様にNN環境下、HH環境下及び晒出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な画像が得られた。

実施例9

実施例2において、光導電層第3の層領域を形成せず、表面層の層厚を0.7μmとした以外は、実施例2における電子写真用光受容部材と同様の電子写真用光受容部材を作製し、実施例2と同様の評価を行った。

その結果、実施例2と同様にNN環境下、HH環境下及び晒出し耐久後のいずれにおいても、非

常の良好な画像が得られた。

また、堆積室1101内に設置された支持体1107の温度は不図示の加熱ヒーターにより250℃に加熱した。

以上のようにして光導電層の成膜の準備が完了した後、支持体1107上に、光導電層の成膜を行った。光導電層の第一の層領域を形成するには、流出バルブ1041、1042、1044、1045、1046および補助バルブ1018を徐々に開いてSiH<sub>4</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガス、SiF<sub>4</sub>ガス、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>ガス、NOガスをガス導入管1110の不図示のガス放出孔を通じてプラズマ発生空間1109内に流入させた。この時、SiH<sub>4</sub>ガス流量が230sccm、H<sub>2</sub>ガス流量が150sccm、SiF<sub>4</sub>ガス流量が20sccm、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>ガス流量がSiH<sub>4</sub>ガス流量に対して500ppm、NOガス流量が10sccmとなるように各々のマスフローコントローラー1021、1022、1024、1025、1026で調整

した。

実施例10

実施例2における電子写真用光受容部材と同様の支持体と表面層に、マイクロ波（以下「μW」と略記する。）グロー放電分解法によって本発明の電子写真用光受容部材の光導電層を支持体上に形成した。

第3図に示したRFグロー放電分解法の製造装置の堆積装置1000を、第5図に示すμWグロー放電分解法用の堆積装置1100に交換して原料ガス供給装置1020と接続した、第6図に示すμWグロー放電分解法による電子写真用光受容部材の製造装置を用いた。

図中1107は、実施例2と同様の支持体である。

まず、実施例2と同様に、堆積室1101及びガス配管内を、堆積室1101の圧力が5×10<sup>-6</sup>Torrになるまで排気した。

その後実施例2と同様に、各ガスをマスフロー・コントローラー1021～1028内に導入した。

した。堆積室1101内の圧力は、0.5mTorrとなるように調整した。その後、不図示のμW電源の電力を0.5W/cm<sup>2</sup>に設定し導波部1103および誘電体窓1102を通じてプラズマ発生室1109内に、μWグロー放電を生起させ、支持体上に光導電層の第一の層領域の形成を開始し、層厚3μmの光導電層の第一の層領域を形成した。

次に、光導電層の第二の層領域を形成するには、流出バルブ1041、1042、1044、1045および補助バルブ1018を徐々に開いてSiH<sub>4</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガス、SiF<sub>4</sub>ガス、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>ガスをガス導入管1110の不図示のガス放出孔を通じてプラズマ発生空間1109内に流入させた。この時、SiH<sub>4</sub>ガス流量が700sccm、H<sub>2</sub>ガス流量が500sccm、SiF<sub>4</sub>ガス流量が30sccm、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>ガス流量がSiH<sub>4</sub>ガスに対して1ppmとなるように各々のマスフローコントローラー1021、1022、1024、1025で調整した。堆積室1101内の圧力は、0.5mTorrとなるように調整した。

その後、不図示の  $\mu$ W 電源の電力を  $0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$  に設定し光導電層の第一の層領域と同様に、プラズマ発生室 1109 内に、 $\mu$ W グロー放電を生起させ、光導電層の第一の層領域上に光導電層の第二の層領域の形成を開始し、層厚  $2.2 \mu\text{m}$  の光導電層の第二の層領域を形成した。

次に、光導電層の第三の層領域を形成するには、流出バルブ 1041, 1043 および補助バルブ 1018 を徐々に開いて SiH<sub>4</sub> ガス、CH<sub>4</sub> ガスをガス導入管 1110 の不図示のガス放出孔を通じてプラズマ発生空間 1109 内に流入させた。この時、SiH<sub>4</sub> ガス流量が  $15.0 \text{ sccm}$ 、CH<sub>4</sub> ガス流量が  $5.0 \text{ sccm}$  となるように各々のマスクローコントローラー 1021, 1023 で調整した。堆積室 1101 内の圧力は、 $0.3 \text{ mTorr}$  とした。その後、不図示の  $\mu$ W 電源の電力を  $0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$  に設定し発生領域 1109 内に、 $\mu$ W グロー放電を生起させ、光導電層の第二の層領域に層厚  $1 \mu\text{m}$  の光導電層の第三の層領域を形成した。

以上の電子写真用光受容部材の作製条件を第 7

その結果、実施例 4 と同様に NN 環境下、HH 環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な西像が得られた。

#### 実施例 1.3

前述の合成例 4 に示した方法で作製したポリシリラン化合物を用い、表面層の層厚を  $0.05 \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 5 と同様な方法で、光導電層と表面層を形成して、電子写真用光受容部材を作製し、実施例 5 と同様の評価を行った。

その結果、実施例 5 と同様に NN 環境下、HH 環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な西像が得られた。

#### 実施例 1.4

実施例 2 と同様な方法で、光導電層及び表面層の形成を終えた電子写真用光受容部材を、再度、第 3 図における堆積室 1001 内に設置し、堆積室内 1001 に不図示のガス供給系より、AsF<sub>5</sub> ガスを、内圧が  $2.0 \text{ Torr}$  になるまで導入し、5 分間放置して、電子写真用光受容部材を作製し、実施例 2 と同様の評価を行った。

表に示す。

この電子写真用光受容部材を実施例 2 と同様な評価を行ったところ、実施例 2 と同様に、NN 環境下、HH 環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な西像が得られた。

#### 実施例 1.1

前述の合成例 2 に示した方法で作製したポリシリラン化合物を用い、表面層の層厚を  $0.1 \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 3 と同様な方法で、光導電層と表面層を形成して、電子写真用光受容部材を作製し、実施例 3 と同様の評価を行った。

その結果、実施例 3 と同様に NN 環境下、HH 環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な西像が得られた。

#### 実施例 1.2

前述の合成例 3 に示した方法で作製したポリシリラン化合物を用い、表面層の層厚を  $0.5 \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 4 と同様な方法で、光導電層と表面層を形成して、電子写真用光受容部材を作製し、実施例 4 と同様の評価を行った。

その結果、実施例 2 と同様に NN 環境下、HH 環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な西像が得られた。

#### 実施例 1.5

第 4 表に示した作製条件の光導電層上に、実施例 1 において使用したのと同じポリシリラン化合物（ポリシリラン A1） $5.0 \text{ g}$  に、テトラヒドロフラン 5 リットルを加えて溶解させた溶液に、乾燥ベンゼン  $10.0 \text{ ml}$  にドーパント剤としてのトリフェニルアミン  $5.0 \text{ mg}$  を溶解したドーパント液を滴下し、30 分間攪拌した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法で、層厚  $0.4 \mu\text{m}$  の表面層を形成して、電子写真用光受容部材を作製し、実施例 2 と同様の評価を行った。

その結果、実施例 2 と同様に NN 環境下、HH 環境下及び画出し耐久後のいずれにおいても、非常に良好な西像が得られた。

（以下余白）

第 2 表

支 持 体		JIS 5000系アルミニウム 直径108mm、長さ358mm 表面を鏡面加工				
光 導 電 層 の 形 成 条 件	層 の 名 称	使 用 ガス 及 び 流 量 (sccm)	支 持 体 温 度 (°C)	R F パ ワー (mW/cm²)	内 压 (Torr)	層 厚 (μm)
光導電層 第1の層領域	SiH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 500ppm NO 8 → 5 (一定の割合で減少) Ge <sub>1-x</sub> (下部厚0.7 μm) 50 (表面厚 0.3 μm) 50 → 0 (一定の割合で減少)	SiH <sub>4</sub> 100 H <sub>2</sub> 100 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 500ppm NO 8 → 5 (一定の割合で減少) Ge <sub>1-x</sub> (下部厚0.7 μm) 50 (表面厚 0.3 μm) 50 → 0 (一定の割合で減少)	250	10	0.4	3
光導電層 第2の層領域	SiH <sub>4</sub> B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 1200ppm H <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub> 600 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 0.6ppm H <sub>2</sub>	250	10	0.6	25
光導電層 第3の層領域	SiH <sub>4</sub> CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub> 50 CH <sub>4</sub> 500	250	10	0.4	0.5
表面層の形成条件		ポリシラン化合物(下記式) 1部をトルエン1.0部で希釈 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x - \text{Si} \left( \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) - (\text{CH}_2)_x\text{Cl}_3$ 溶液塗布法により、層厚0.2 μmで塗布				

\*) 比較的2の電子写真用光受容部材は7の面接特性を1とする。

第 1 表

電子写真用 光受容部材 No.	ポリシリコン化合物の特性		面接特性		
	未焼基處理 時間(分)	C P 含有量 (ppm当量/1000g)	環境 安定性	均一性	外ニンガルーフ の耐久性
1	1	60	0	1.66	1.48
2	2	30	3	1.58	1.45
3	3	20	5	1.55	1.43
4	4	10	8	1.37	1.28
5	5	5	15	1.21	1.24
6	6	未処理	26	1.07	1.02
7	使用せず	-	-	1.00	1.00

第 3 表

層 の 名 称	使 用 ガス 及 び 流 量 (sccm)	支 持 体 温 度 (°C)	R F パ ワー (mW/cm²)	内 压 (Torr)	層 厚 (μm)
光導電層 第1の層領域	SiH <sub>4</sub> 100 H <sub>2</sub> 100 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 500ppm NO 8 → 5 (一定の割合で減少) Ge <sub>1-x</sub> (下部厚0.7 μm) 50 (表面厚 0.3 μm) 50 → 0 (一定の割合で減少)	250	10	0.4	1
光導電層 第2の層領域	SiH <sub>4</sub> 100 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 800ppm NO 5 → 0 (一定の割合で減少) H <sub>2</sub> 100	250	10	0.4	3
光導電層 第3の層領域	SiH <sub>4</sub> 300 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 0.2ppm O <sub>2</sub> 300	250	15	0.5	20
光導電層 第4の層領域	SiH <sub>4</sub> 200 → 50 (一定の割合で減少) CH <sub>4</sub> 10 → 500 (一定の割合で増加)	250	10	0.4	0.5

第 4 表

層 の 名 称	使 用 ガス 及 び 流 量 (sccm)	支 持 体 温 度 (°C)	R F パ ワー (mW/cm²)	内 压 (Torr)	層 厚 (μm)
光導電層 第1の層領域	SiH <sub>4</sub> 300 H <sub>2</sub> 500 PH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 500ppm	250	20	0.5	3
光導電層 第2の層領域	SiH <sub>4</sub> 300 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 0.1ppm H <sub>2</sub>	250	20	0.5	25
光導電層 第3の層領域	SiH <sub>4</sub> 200 CH <sub>4</sub> 200 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 300ppm	250	10	0.4	0.3
光導電層 第4の層領域	SiH <sub>4</sub> 50 CH <sub>4</sub> 500	250	10	0.4	0.2

第 5 表

層の名称	使用ガス及び流量 (sccm)	支持体 温度 (°C)	R F パワー (W/cm <sup>2</sup> )	内 圧 (Torr)	層 厚 (μm)
光導電層 第1の層領域	SiH <sub>4</sub> 100 H <sub>2</sub> 100 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 50ppm CH <sub>4</sub> 10	280	35	0.4	20
光導電層 第2の層領域	SiH <sub>4</sub> 100 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 1ppm H <sub>2</sub> 700 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 10 → 0 (一定の割合で減少)	280	25	0.4	1
光導電層 第3の層領域	SiH <sub>4</sub> 300 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 0.3ppm H <sub>2</sub> 300	280	15	0.5	2
光導電層 第4の層領域	SiH <sub>4</sub> 50 CH <sub>4</sub> 500	280	10	0.4	0.5

第 6 表

層の名称	使用ガス及び流量 (sccm)
光導電層 第1の層領域	A <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /He 15
光導電層 第2の層領域	NaNH <sub>2</sub> /He 2
光導電層 第3の層領域	A <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /He 5
光導電層 第4の層領域	NaNH <sub>2</sub> /He 1

第 7 表

層の名称	使用ガス及び流量 (sccm)	支持体温度 (°C)	RF パワー (W/cm <sup>2</sup> )	内 圧 (Torr)	層 厚 (μm)
光導電層 第1の層領域	SiH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 50ppm SiF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	230 150 20 10	220 0.5	0.5	3
光導電層 第2の層領域	SiH <sub>4</sub> SiF <sub>4</sub> B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> (SiH <sub>4</sub> に対して) 11ppm H <sub>2</sub>	700 30 500	220 0.5	0.5	22
光導電層 第3の層領域	SiH <sub>4</sub> CH <sub>4</sub>	150 500	250 0.5	0.3	1

## 〔発明の効果の概要〕

本発明の電子写真用光受容部材を前述のごとき特定の層構成としたことにより、A-Siで構成された従来の電子写真用光受容部材における諸問題を全て解決することができ、特に極めて優れた、電気的特性、光学的特性、光導電特性、西像特性、耐久性、および使用環境特性を示す。

特に本発明においては、表面層において、末端基に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基の内の少なくとも一つを有したポリシラン化合物を用いることにより、環境安定性、均一性及びクリーニングブレードの耐久性の極めて優れた、高品質な複写画像を得ることができます。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電子写真用光受容部材の層構成を説明するための模式的構成図、第2図は従来の電子写真用光受容部材の層構成を説明するための模式的構成図、第3図は本発明の電子写真用光受容部材の光受容層を形成するための装置の一例

特開平3-111854 (29)

でRFを用いたグロー放電法による製造装置の模式的説明図である。第4図は本発明の電子写真用光受容部材を形成する際の支持体の表面がいわゆるディンプル化処理された場合の支持体断面の拡大図、第5図は本発明の電子写真用光受容部材の光受容層を形成するためにマイクロ波グロー放電法をもちいる際の堆積装置の模式的説明図、第6図は本発明の電子写真用光受容部材の光受容層を形成するための装置の一例でマイクロ波を用いたグロー放電法による製造装置の模式的説明図、第7図は環境安定性の評価に用いるテストチャートである。

第1図において、100…本発明の電子写真用光受容部材、101…支持体、102…光受容層、103…光導電層、104…表面層、105…自由表面。

第2図において、200…従来の電子写真用光受容部材、201…支持体、202…A-Siからなる光受容層、203…自由表面。

第3図において、1000…RFグロー放電分

解法による堆積装置、1001…堆積室、1005…支持体、1008…ガス導入管、1009…ガス放出孔、1012…高周波マッティングボックス、1014…加热ヒーター、1015…リークバルブ、1016…メインバルブ、1017…真空計、1018…補助バルブ、1020…原料ガス供給装置、1021～1027…マスフローコントローラー、1031～1037…ガス流入バルブ、1041～1047…ガス流出バルブ、1051～1057…原料ガスポンベのバルブ、1061～1067…圧力調整器、1071～1077…原料ガスポンベ、1078…原料の密閉容器、1091…原料合金。

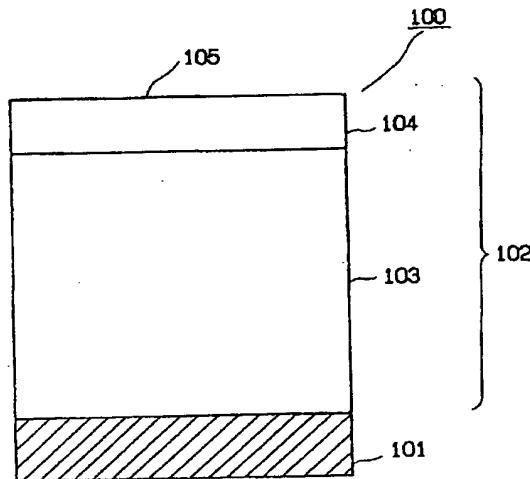
第5図、第6図において、1100…マイクロ波グロー放電法による堆積装置、1101…堆積室、1102…誘電体窓、1103…導波部、1107…支持体、1109…プラズマ発生領域、1110…ガス導入管。

特許出願人 キヤノン株式会社

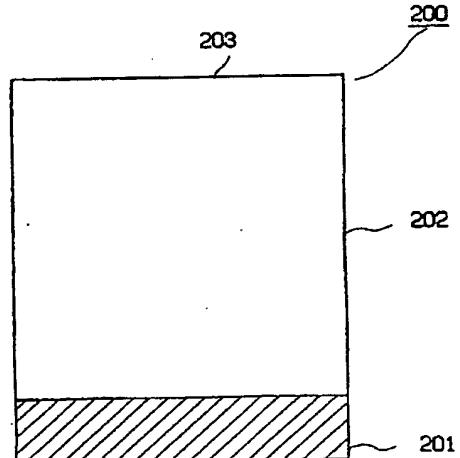
代理人 弁理士 狩上豊規



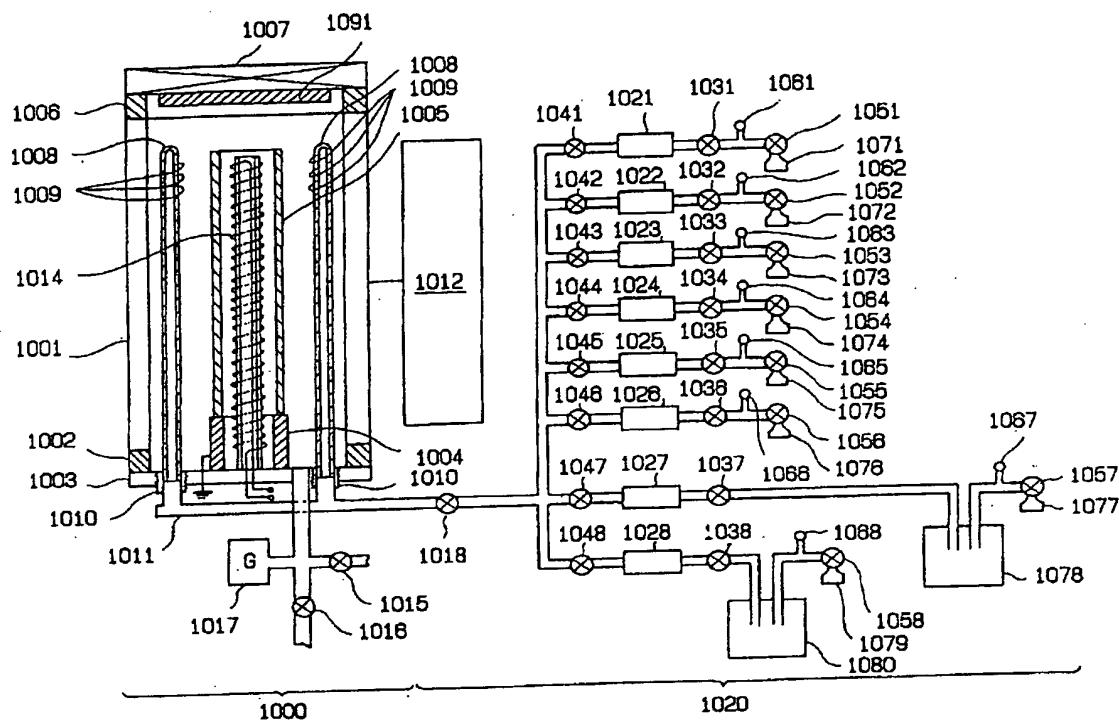
第1図



第2図

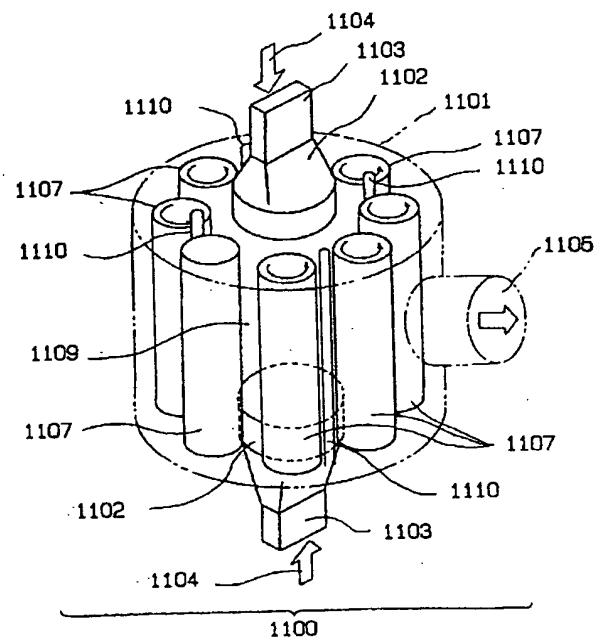
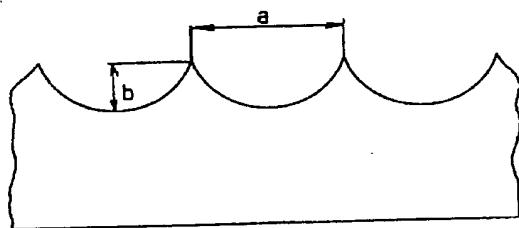


第 3 図

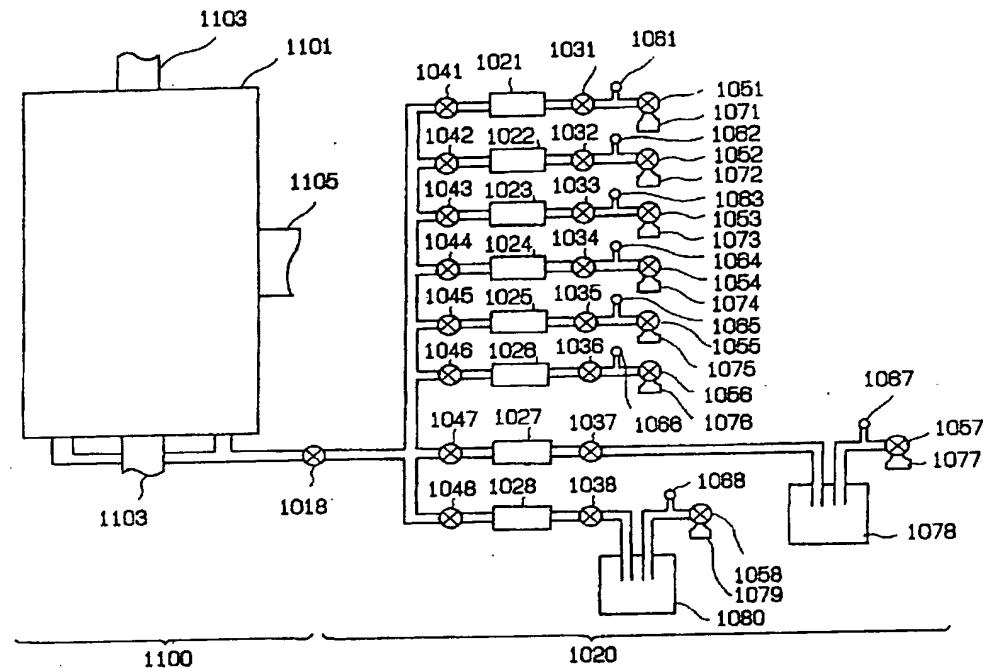


第 5 図

第 4 図



第 6 図



手 続 補 正 書 (自 発)

平成 2 年 10 月 16 日

特許庁長官 吉 田 文 級 殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特許願 第 249021 号 ✓

2. 発明の名称

ポリシラン化合物を含有する表面層を有する  
電子写真用光受容部材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

名称 (100) キヤノン株式会社

代表者 山路 敬三

4. 代理人

住所 東京都千代田区六番町 3 の 1

玉柳ビル 3 F TEL(261)9636

氏名 井理士 (9114) 才灰 上 錠 夫見

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象

特許庁  
明細書の「発明の詳細な説明」の  
2,10,16



第 7 図

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第7頁第16行目の「除し、高品質な複写画像…」を「除し、クリーニング不良を生ずることがなく高品質な複写画像…」と訂正する。

(2) 明細書第7頁第19行目乃至第8頁第2行目の「本発明の他の目的は、…提供することにある。」を下記記載の如く訂正する。

「本発明の他の目的は、環境変化影響されるとなく、耐久性に富み、常に安定して高画質の複写画像を形成できるシリコン原子を母体とした光導電層の画像特性を損うことなく、クリーニングブレードの耐久性を向上させることができる電子写真用光受容部材を提供することにある。」

(3) 明細書第10頁第7行目乃至第10行目の「…安定するため、環境安定性、…考えられる。」を下記記載の如く訂正する。

「…安定するため、光導電層の優れた環境安定性および均一性を維持しつつ、クリーニングブ

ステム3080：理学電機工業株式会社製）を使用して行った。その際、標準試料としてトリメチルクロロシラン（チッ素株式会社製）を用意し、これを1, 5, 10, 50, 100倍のそれぞれに希釈して標準液を作製し、それぞれの標準液を前記蛍光X線分析装置にかけてC&amp;lt;sub>2</sub>の量を測定し、得られた結果に基づいて検量線を求めた。一方、被検試料たる生成物については、その1グラム量を脱水トルエンに溶解して全量を10ミリリットルとして被検試料を作製し、これを前記蛍光X線分析装置にかけて測定し、測定結果を前記検量線に照合させてC&amp;lt;sub>2</sub>の量を、ポリシラン化合物1000g中におけるC&amp;lt;sub>2</sub>のミリモル数として算出した。」

(9) 明細書第89頁第1行目乃至第8行目の「上述の合成例において…実施例1と」を  
「合成例1において、n-ヘキシルクロライドによる末端基処理を行わずに、ポリシラン化合物を作製した。このポリシラン化合物のC&amp;lt;sub>2</sub>含有量を比較例1として第1表に示す。

レードの耐久性を向上させて、高品質な複写画像を安定して得ることができると考えられる。」

(4) 明細書第86頁第15行目乃至第87頁第3行目の「前記合成例1に示した方法で、…テトラヒドロフラン5リットルを「前記合成例1で合成したポリシラン化合物50gに、テトラヒドロフラン5リットル」と訂正する。

(5) 明細書第87頁第7行目の「(No.1-5)」を削除する。

(6) 明細書第87頁第9行目乃至第10行目及び第12行目の「No.1-No.5」を削除する。

(7) 明細書第88頁第15行目の「No.1-5を各5本づつ、」を  
「を5本用意し、」と訂正する。

(8) 明細書第88頁第19行目と第20行目の間に下記の記載を挿入する。  
「尚、第1表中におけるC&amp;lt;sub>2</sub>含有量の定量は、蛍光X線分析装置（全自動蛍光X線分析装置シ

合成したポリシラン化合物を用いて、実施例1と同様の条件と方法により、電子写真用光受容部材を作製し、実施例1と」と訂正する。

(10) 明細書第89頁第15行目の「No.7」を削除する。

(11) 明細書第90頁第13行目乃至第20行目の「また、ポリシラン…ことがわかった。」を削除する。

(12) 明細書第95頁第2行目の「…に示した方法で作製した」を「…で合成した」と訂正する。

(13) 明細書第100頁第7行目の「…に示した方法で作製した」を「…で合成した」と訂正する。

(14) 明細書第100頁第16行目の「…に示した方法で作製した」を「…で合成した」と訂正する。

(15) 明細書第101頁第5行目の「…に示した方法で作製した」を「…で合成した」と訂正する。

(16) 明細書第103頁の第1表を下記のように訂正する。

第1表

	トリシアラ化合物の特性 C2含有量(ミリモル当量/1000g)	環境 安定性	均一性	ヨウ-イソシアレート の耐久性
実施例1	0	1.07	1.02	1.83
比較例1	26	0.8	0.7	1.12
比較例2	-	1.00*	1.00*	1.00*

\*) 比較例2の電子写真用光受容部材の画像特性を1とする。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**